

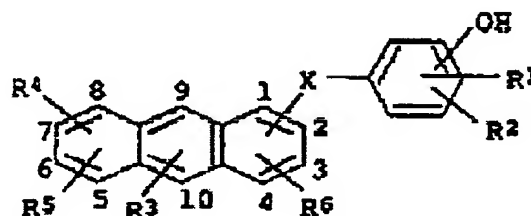
FAR-ULTRAVIOLET ABSORBENT AND METHOD OF FORMING PATTERN BY USING SAME

Patent number: JP7316268
Publication date: 1995-12-05
Inventor: URANO FUMIYOSHI; ONO KEIJI; MATSUDA YASUSHI; ENDO MASATAKA; KOBAYASHI SATOSHI
Applicant: WAKO PURE CHEM IND LTD; MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
Classification:
- International: C07C69/84; C07C69/92; C08G59/40; C08G59/62; C08K5/04; C08L63/00; G03F7/004; G03F7/11; H01L21/027; C07C69/00; C08G59/00; C08K5/00; C08L63/00; G03F7/004; G03F7/11; H01L21/02; (IPC1-7): C08G59/62; C08G59/40; G03F7/004; G03F7/11; H01L21/027
- european:
Application number: JP19940188802 19940719
Priority number(s): JP19940188802 19940719; JP19930200417 19930720; JP19940087770 19940401

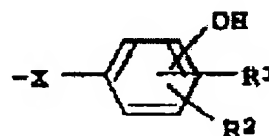
Report a data error here

Abstract of JP7316268

PURPOSE: To obtain a far-ultraviolet absorbent useful in the formation of a resist pattern by far-ultraviolet lithography and capable of forming an antireflection film capable of being mass-produced by mixing a specified compound with a specified anthracene derivative and a solvent. **CONSTITUTION:** This absorbent comprises a compound having at least one glycidyl group in the molecule [e.g. poly(methyl methacrylate/glycidyl methacrylate/2,3-dihydroxypropyl methacrylate)], at least one anthracene derivative represented by formula I (wherein X is -O-SO₂-, -O-CO- or -CO-; R<1> and R<2> are each H, alkyl, alkoxy, halogen or OH; R<3> to R<6> are each R<1> or a group of formula II and at least one of them is a group of formula II, provided that a compound of formula I (wherein the groups of formula II are simultaneously at the positions 1, 8 and 9 of the anthracene ring) is excluded) and a solvent therefor (e.g. tetrafluoryl alcohol and propylene glycol monomethyl ether acetate).



I



II

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

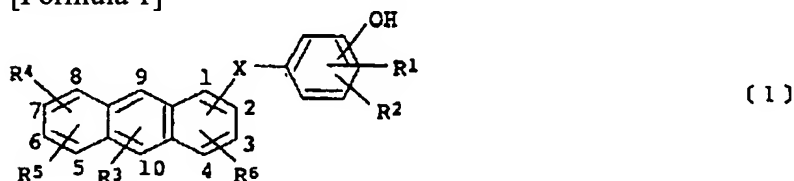
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] One or more sorts of compounds which have a glycidyl group one or more in a molecule, and the following general formula [1]

[Formula 1]



X expresses -O-SO₂-, -O-CO-, or -CO- among [type, R1 and R2 express a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, a halogen atom, or a hydroxyl group independently, respectively, and R3, R4, R5, and R6 are a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, a halogen atom, or the following general formula [2] independently, respectively.

[Formula 2]



The radical shown by (R1, R2, and X are the same as the above among a formula) is expressed (however, at least one of R3-R6 expresses the radical shown by the general formula [2]). Moreover, the compound with which the radical shown by the general formula [2] was simultaneously introduced into the 1st place of an anthracene ring, the 8th place, and the 9th place is removed. .] one or more sorts of anthracene derivatives come out of and shown, and the solvent which can dissolve this etc. -- since -- the far-ultraviolet optical absorption ingredient which changes.

[Claim 2] The far-ultraviolet optical absorption ingredient according to claim 1 whose X of the compound shown by the general formula [1] is -O-CO-.

[Claim 3] The far-ultraviolet optical absorption ingredient according to claim 1 whose X of the compound shown by the general formula [1] is -O-SO₂-.

[Claim 4] The far-ultraviolet optical absorption ingredient according to claim 1 with which at least p- has one or more phenolic hydroxyl groups at least in m- to X in a general formula [I] and a general formula [II].

[Claim 5] (i) The process which is made to carry out heating crosslinking reaction and forms membranes after applying a far-ultraviolet optical absorption ingredient according to claim 1 on a semi-conductor substrate, The process which and forms the resist ingredient film after applying a resist ingredient on the far-ultraviolet optical absorption ingredient film obtained by (ii) and (i), (iii) the process which exposed KrF excimer laser light or far-ultraviolet light through the mask and which carries out afterbaking processing, and the process developed with (iV) alkali developer -- since -- the pattern formation

approach which changes.
[0001]

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Utilization invention on industry] This invention relates to the pattern formation approach using the far-ultraviolet optical absorption ingredient and this which are used in order to control the effect of the reflected light from a substrate with the lithography especially using far-ultraviolet light about the resist pattern formation approach in manufacture of a semiconductor device etc., in case a resist pattern is formed on substrates, such as a semi-conductor.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, with high density integration of a semiconductor device, the energy source of micro processing and the aligner used for a photolithography especially is short-wavelength-ized increasingly, and, now, far-ultraviolet light (300nm or less), KrF excimer laser light (248.4nm), ArF excimer laser light (193nm), an electron ray, and soft X ray are examined. [H. as which the resist ingredient of the chemistry magnification mold through the acid which high-sensitivity-izing of a resist ingredient and high definition were required from the activity of this equal energy source, and was generated by exposure for the object was proposed Polym.Eng.Sci., such as Ito, and 23 A volume, 1012-page (1983)]. Then, examination progressed about the chemistry magnification mold resist ingredient, and many reports were issued, and in current, by the time the resist ingredient with 0.25-0.30-micrometer definition ability was reported, it became. When a chemistry magnification mold resist ingredient is generally used on a flat silicon substrate, the resist pattern with a cross-section configuration good [of a rectangle] is obtained. However, to far-ultraviolet light, such as KrF excimer laser light, since permeability is high, Pori (hydroxystyrene) which is base resin that into a chemistry magnification mold resist ingredient used is strongly influenced of the film Uchida pile echo by the echo of far-ultraviolet light, such as excimer laser light from a substrate semi-conductor substrate. [many] It originates in the effect of this film Uchida pile echo, and a resist pattern dimension changes with thickness fluctuation of a resist a lot. There is a problem of the case where a level difference is especially in a semi-conductor substrate, and in the case of a high reflective substrate like an aluminum substrate changing the dimension of a resist pattern remarkably since the thickness of a resist changes a lot and a film Uchida pile echo becomes large, or disconnecting.

[0003] For this reason, there is the approach of using the antireflection film of an organic system in order to inhibit the effect of a film Uchida pile echo. The antireflection film of an organic system is obtained by carrying out revolution spreading of the novolak resin-naphthoquinonediazide system resist on a semi-conductor substrate, before applying a resist generally, and carrying out heating at high temperature of this.

[0004] However, there is a problem that this approach of the optical absorption nature of a novolak resin-naphthoquinonediazide system resist is insufficient, and the antireflection film effectiveness cannot be offered. Moreover, there is an approach which used the organic silane system compound currently indicated by JP,5-47656,A etc. as the latest report.

[0005] However, the approach of using an organic silane compound as antireflection film ingredients, such as this, produces silicon oxide in ashing, and has the problem of being thoroughly unremovable.

Moreover, when the polyamide currently indicated by JP,62-264051,A, JP,59-93448,A, etc., the polymer of a polyimide system, and the polymer of a sulfone system are used for the antireflection film, there is a problem of a defect of shape -- mixing takes place in the interface section with a resist, or the undercut of skirt length of a pattern or a pattern arises for an acid ambient atmosphere or a basic ambient atmosphere.

[0006]

[Objects of the Invention] In case this invention was made in view of the above-mentioned **** situation and forms a resist pattern using far-ultraviolet optical lithographies, such as KrF excimer-laser light and ArF excimer-laser light, it aims at offering the pattern-formation approach using the new far-ultraviolet optical-absorption ingredient which is used in order to prevent the effect of the film Uchida pile echo by the echo from a semi-conductor substrate and which can form in the front face of a semi-conductor substrate the antireflection film in which a fertilization response is possible, and this ingredient.

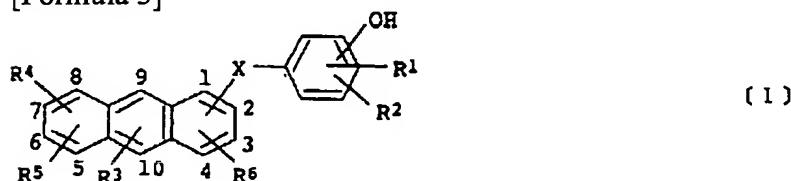
[0007]

[Elements of the Invention] In order to attain the above-mentioned object, this invention consists of the following configuration.

One or more sorts of compounds which have a glycidyl group one or more in "(1) molecule, and the following general formula [1]

[0008]

[Formula 3]



[0009] X expresses -O-SO₂-, -O-CO-, or -CO- among [type, R1 and R2 express a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, a halogen atom, or a hydroxyl group independently, respectively, and R3, R4, R5, and R6 are a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, a halogen atom, or the following general formula [2] independently, respectively.

[0010]

[Formula 4]



[0011] The radical shown by (R1, R2, and X are the same as the above among a formula) is expressed (however, at least one of R3-R6 expresses the radical shown by the general formula [2]). Moreover, the compound with which the radical shown by the general formula [2] was simultaneously introduced into the 1st place of an anthracene ring, the 8th place, and the 9th place is removed.] one or more sorts of anthracene derivatives come out of and shown, and the solvent which can dissolve this etc. -- since -- the far-ultraviolet optical absorption ingredient which changes.

[0012] (2) The process which is made to carry out heating crosslinking reaction and forms membranes after applying a far-ultraviolet optical absorption ingredient given in the above (1) on (i) semi-conductor substrate, The process which and forms the resist ingredient film after applying a resist ingredient on the far-ultraviolet optical absorption ingredient film obtained by (ii) and (i), (iii) the process which exposed KrF excimer laser light or far-ultraviolet light through the mask and which carries out afterbaking processing, and the process developed with (iv) alkali developer -- since -- the pattern formation approach which changes. "

[0013] Namely, in case this invention persons form a resist pattern by far-ultraviolet optical lithographies, such as KrF excimer laser light, produce them. The result of having taken lessons from the

antireflection film ingredient made forming in a semi-conductor substrate front face in order to prevent the multiple echo in the resist film resulting from the high light transmission nature of short-wavelength-izing of light, and base resin, and having piled up research wholeheartedly, It excels in the membrane formation controllability by revolution spreading, excels in thermal resistance, and is not mixed with a resist ingredient in the interface section with a resist ingredient, and came to complete a header and this invention for the far-ultraviolet optical absorption ingredient of this invention with which can be satisfied of all conditions, such as having 300nm or less and absorption strong especially near 248nm.

[0014] It is a requirement to have the property with one which can give the property in which it is not mixed with the resist ingredient which contributes to the thermal resistance of an antireflection film besides absorbing far-ultraviolet light as a constituent of the antireflection film ingredient concerning this invention, and is applied on this film in the interface section. this invention person etc. has the phenolic hydroxyl group in which crosslinking reaction is possible in [two or more] 1 molecule by heating with the resin which has a glycidyl group as a compound to which conditions, such as this, are satisfied. And its attention is paid to a series of compounds which have in a molecule the anthracene frame which has absorption strong near 220-300nm. Furthermore, in order to make said heat crosslinking reaction easier, the compound in which at least p- of a phenolic hydroxyl group is shown by the above-mentioned general formula [1] which made electron withdrawing groups, such as a carbonyl group, a carboxyl group, or a sulfonyl group, introduce at least into m- was reached.

[0015] In addition, in a general formula [1], since crosslinking reaction with the resin with which the radical shown by the general formula [2] has a glycidyl group at intramolecular in the case of the 1st place of an anthracene ring, the 8th place, and the compound simultaneously introduced into the 9th place cannot progress easily, a desired antireflection film cannot be formed.

[0016] On the other hand, when at least p- has one or more phenolic hydroxyl groups at least in m- to X in a general formula [1], crosslinking reaction with the resin which has a glycidyl group in intramolecular is promoted remarkably, and a desirable antireflection film can be obtained.

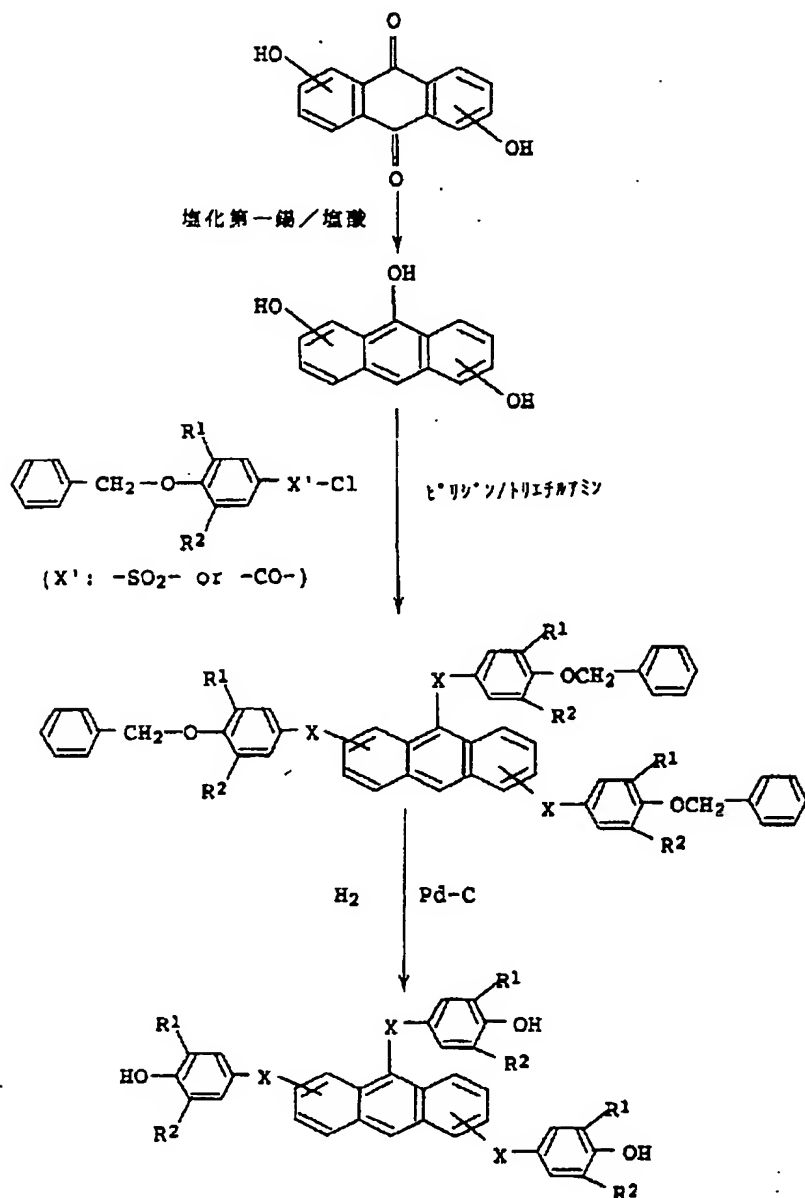
[0017] The compound shown by the general formula [1] can be easily compounded by approaches, such as the following a, b, or c.

a) In approach -1 general formula [1], when it is the compound whose R3 is the radical shown by the general formula [2], R4, R5, and whose R6 are the radicals shown by the hydrogen atom, the alkyl group, the halogen atom, or the general formula [2] and whose X is carbonyloxy group or a sulfonyloxy radical, according to the following reaction scheme 1, it can compound easily.

[0018]

[Formula 1]

〈反応スキーム 1〉



[0019] That is, the anthraquinone derivative which has a hydroxyl group one or more first is dissolved in an acetic acid or a propionic acid of capacity etc. five to 20 times, and if superfluous concentrated hydrochloric acid and stannous chloride are added to this and a reduction reaction is carried out at 10-120 degrees C, an anthracene triol derivative will be obtained easily.

[0020] This is received in the obtained anthracene triol derivative. Next, p-benzyloxy benzoic-acid chloride or p-benzyloxy benzenesulphonyl chloride more than 2 double mol (instantiation of a scheme 1 three mols) etc., the base (for example, triethylamine --) more than 2 double mol (instantiation of a scheme 1 three mols) An organic solvent with suitable bottom of existence of a piperidine, NaOH, KOH, NaH, etc. and one to 20 time capacity (For example, a pyridine, a methylene chloride, toluene, ethyl ether, a tetrahydrofuran, etc.) Inside, if a churning reaction is carried out at 0-150 degrees C for 30 minute - 20 hours, the object (by instantiation of scheme 1, protected by benzyl) compound from which the hydroxyl group was protected will be obtained.

[0021] Subsequently, if the hydrogenation reaction of this is carried out for 1 to 10 hours at ordinary pressure -50kg/cm² (hydrogen initial pressure) and 0-50 degrees C among organic solvents with a suitable one to 20 time capacity (for example, a methanol, ethanol, propanol, isopropanol, a

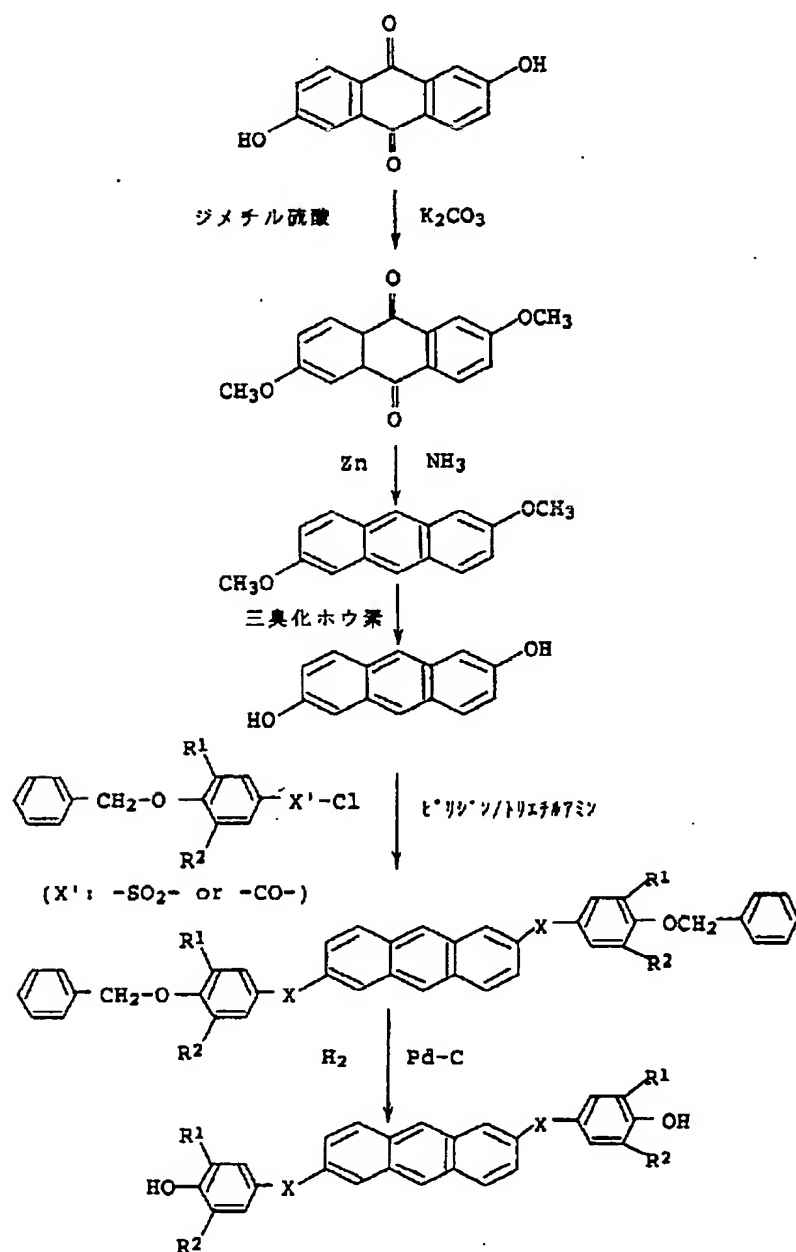
tetrahydrofuran, a methylene chloride, chloroform, etc.) (for example, the bottom of catalyst existence, such as a Raney nickel catalyst and palladium carbon), the compound shown by the target general formula [1] will be obtained easily.

[0022] b) In approach -2 general formula [1], when it is the compound R6, or whose R4 and R5 are a hydrogen atom, an alkyl group, or a halogen atom and whose X R3 is a hydrogen atom, R4 or R6 is the radical shown by the general formula [2], and is carbonyloxy group or a sulfonyloxy radical, it can compound according to the following reaction scheme 2.

[0023]

[Formula 2]

(反応スキーム 2)



[0024] That is, after making anthraquinone derivative which has two hydroxyl groups first, 2 [for example,], and 6-dihydroxyanthraquinone react with alkylating agents [, such as anhydrous potassium carbonate,], such as the bottom of existence of a deoxidizer, for example, a dimethyl sulfate etc., and protecting a hydroxyl group, when returning with zinc/aqueous ammonia, the hydroxyl group like 2 and

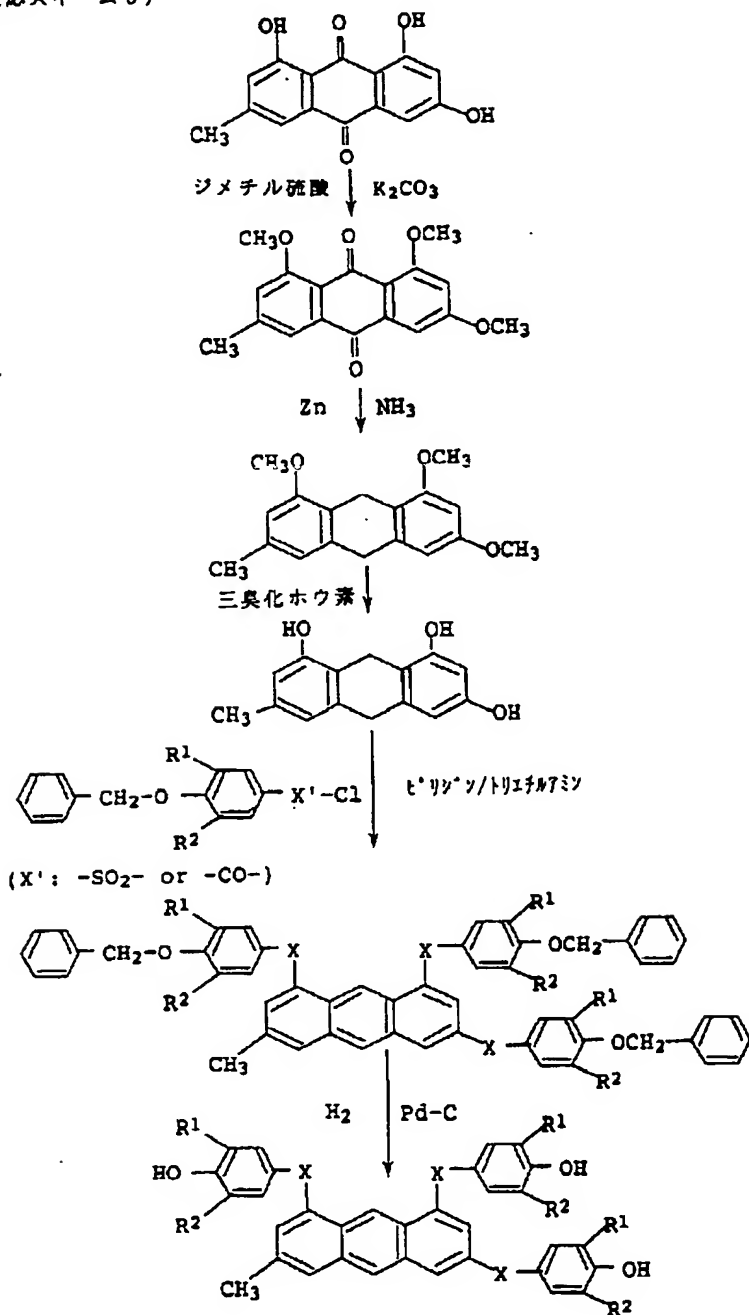
6-was protected, for example, 2 and 6-dimethoxyanthracene is obtained. Subsequently, it is made to **** by making the protective group of this hydroxyl group react with boron tribromide etc., and considers as 2 and 6-dihydroxy anthracene. Hereafter, according to the operation information after the esterification process in the approach of Above a, it esterifies by p-benzyloxy benzoic-acid chloride or p-benzyloxy benzenesulphonyl chloride, and if the protective group (benzyl) of a hydroxyl group is further removed by the hydrogenation reaction, the compound shown by the target general formula [1] will be obtained easily.

[0025] c) In approach -3 general formula [1], when it is the compound R4 and whose R6 R3 is a hydrogen atom and are the radicals shown by the general formula [2], whose R5 is the radical shown by the hydrogen atom, the alkyl group, the halogen atom, or the general formula [2] and whose X is carbonyloxy group or a sulfonyloxy radical, it can compound according to the following reaction scheme 3.

[0026]

[Formula 3]

〈反応スキーム 3〉



[0027] (Namely, the anthraquinone derivative which has a hydroxyl group three or more first, for example, 6-methyl-1,3,8-trihydroxyanthraquinone. For example, 6-methyl-1,3,8-trihydroxyanthraquinone from which the hydroxyl group like 1, 3, and 8 was protected when returning with zinc/aqueous ammonia after alkyl-ether-izing a hydroxyl group according to the operation information of the approach of Above b using 1, 3, and 8-trimethoxyanthracene is obtained.) Subsequently, it is made to **** by making the protective group of this hydroxyl group react with boron tribromide etc., and is 6-methyl-1,3,8-trihydroxyanthracene. After esterifying this by p-benzyloxy benzoic-acid chloride or p-benzyloxy benzenesulphonyl chloride further, if the protective group (benzyl) of a hydroxyl group is desorbed by catalytic reduction etc., the compound shown by the target general formula [1] will be obtained easily.

[0028] As an example of the compound (the cross linking agent concerning this invention may be called hereafter) shown by the general formula [1] For example, 2, 6, 9-tris (4-hydroxy benzoyloxy)

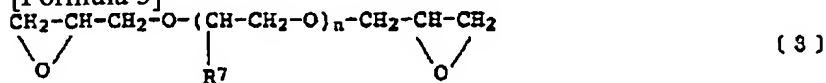
anthracene, 2, 6, 9-tris (3, 4-dihydroxy benzoyloxy) anthracene, 2, 6, 9-tris (3-hydroxy benzoyloxy) anthracene, 2, 6, 9-tris (4-hydroxy-3-methoxybenzo yloxy) anthracene, 2, 6, 9-tris (3-Krol-4-hydroxy benzoyloxy) anthracene, 2, 6, 9-tris (3-hydroxy-4-methyl benzoyloxy) anthracene, 1, 2, 10-tris (4-hydroxy benzoyloxy) anthracene, 1, 2, 10-tris (3-hydroxy benzoyloxy) anthracene, 1, 2, 10-tris (3, 4-dihydroxy benzoyloxy) anthracene, 1, 2, 10-tris (4-hydroxy-3-methoxybenzo yloxy) anthracene, 1, 2, 10-tris (3-hydroxy-4-methyl benzoyloxy) anthracene, 1, 2, 10-tris (3-Krol-4-hydroxy benzoyloxy) anthracene, 1, 5, 9-tris (4-hydroxy benzoyloxy) anthracene, 1, 5, 9-tris (3-hydroxy benzoyloxy) anthracene, 1, 5, 9-tris (3, 4-dihydroxy benzoyloxy) anthracene, 1, 5, 9-tris (4-hydroxy-3-methoxybenzo yloxy) anthracene, 1, 5, 9-tris (3-hydroxy-4-methyl benzoyloxy) anthracene, 1, 5, 9-tris (3-Krol-4-hydroxy benzoyloxy) anthracene, 1, 4, 9-tris (4-hydroxy benzoyloxy) anthracene, 1, a 5-bis(4-hydroxy benzoyloxy) anthracene, 1, a 5-bis(3-hydroxy benzoyloxy) anthracene, 1, a 5-bis(3, 4-dihydroxy benzoyloxy) anthracene, 1, a 5-bis(4-hydroxy-3-methoxybenzo yloxy) anthracene, 1, a 5-bis(3-Krol-4-hydroxy benzoyloxy) anthracene, 1, a 5-bis(3-hydroxy-4-methyl benzoyloxy) anthracene, 2, a 6-bis(4-hydroxy benzoyloxy) anthracene, 2, a 6-bis(3-hydroxy benzoyloxy) anthracene, 2, a 6-bis(3, 4-dihydroxy benzoyloxy) anthracene, 2, a 6-bis(4-hydroxy-3-methoxybenzo yloxy) anthracene, 2, a 6-bis(3-Krol-4-hydroxy benzoyloxy) anthracene, 2, a 6-bis(3-hydroxy-4-methyl benzoyloxy) anthracene, 1, a 2-bis(4-hydroxy benzoyloxy) anthracene, 1, a 2-bis(4-hydroxy-3-methoxybenzo yloxy) anthracene, 1, a 8-bis(4-hydroxy benzoyloxy) anthracene, 1, a 8-bis(4-hydroxy-3-methoxybenzo yloxy) anthracene, 1, a 8-bis(4-hydroxy benzoyloxy)-3-methyl anthracene, 6, 7-dichloro - 1, a 4-bis(3, 4-dihydroxy benzoyloxy) anthracene, 6-methyl - 1, 3, 8-tris (4-hydroxy benzoyloxy) anthracene, 1, a 4-bis(4-hydroxy benzoyloxy) anthracene, 6-methyl - 1, 3, 8, 10-tetrapod (4-hydroxy benzoyloxy) anthracene, 1, a 10-bis (4-hydroxy benzoyloxy)-2-methoxy anthracene, 2, 3-dimethyl - 1, 4, 9-tris (4-hydroxy benzoyloxy) anthracene, 1, a 4-bis(3, 4-dihydroxy benzoyloxy) anthracene, 1, 2, 5, 8-tetrapod (4-hydroxy benzoyloxy) anthracene, 5, 8-dichloro - 1, 4, 9-tris (4-hydroxy benzoyloxy) anthracene, 2, 6, 9-tris (4-hydroxybenzene sulfonyloxy) anthracene, 2, 6, 9-tris (3-hydroxybenzene sulfonyloxy) anthracene, 2, 6, 9-tris (3, 4-dihydroxybenzene sulfonyloxy) anthracene, 2, 6, 9-tris (4-hydroxy-3-methoxybenzene sulfonyloxy) anthracene, 2, 6, 9-tris (3-Krol-4-hydroxybenzene sulfonyloxy) anthracene, 2, 6, 9-tris (3-hydroxy-4-methylbenzene sulfonyloxy) anthracene, 1, 2, 10-tris (4-hydroxybenzene sulfonyloxy) anthracene, 1, 2, 10-tris (3-hydroxybenzene sulfonyloxy) anthracene, 1, 2, 10-tris (3, 4-dihydroxybenzene sulfonyloxy) anthracene, 1 and 2, 10-tris (4-hydroxy-3-methoxybenzene sulfonyloxy) anthracene, 1, 2, 10-tris (3-Krol-4-hydroxybenzene sulfonyloxy) anthracene, 1, 2, 10-tris (3-hydroxy-4-methylbenzene sulfonyloxy) anthracene, 1, 5, 9-tris (4-hydroxybenzene sulfonyloxy) anthracene, 1, 5, 9-tris (3-hydroxybenzene sulfonyloxy) anthracene, 1, 5, 9-tris (3, 4-dihydroxybenzene sulfonyloxy) anthracene, 1, 5, 9-tris (4-hydroxy-3-methoxybenzene sulfonyloxy) anthracene, 1, 5, 9-tris (3-Krol-4-hydroxybenzene sulfonyloxy) anthracene, 1, 5, 9-tris (3-hydroxy-4-methylbenzene sulfonyloxy) anthracene, 1, 4, 9-tris (4-hydroxybenzene sulfonyloxy) anthracene, 1, a 5-bis(4-hydroxybenzene sulfonyloxy) anthracene, 1, a 5-bis(3-hydroxybenzene sulfonyloxy) anthracene, 1, a 5-bis(3, 4-dihydroxybenzene sulfonyloxy) anthracene, 1, a 5-bis(4-hydroxy-3-methoxybenzene sulfonyloxy) anthracene, 1, a 5-bis(3-hydroxy-4-methylbenzene sulfonyloxy) anthracene, 1, a 5-bis(3-Krol-4-hydroxybenzene sulfonyloxy) anthracene, 2, a 6-bis(4-hydroxybenzene sulfonyloxy) anthracene, 2, a 6-bis(3-hydroxybenzene sulfonyloxy) anthracene, 2, a 6-bis(3, 4-dihydroxybenzene sulfonyloxy) anthracene, 2, a 6-bis(4-hydroxy-3-methoxybenzene sulfonyloxy) anthracene, 2, a 6-bis(3-Krol-4-hydroxybenzene sulfonyloxy) anthracene, 2, a 6-bis(4-hydroxybenzene sulfonyloxy)-9-ethoxy anthracene, 2, a 6-bis(4-hydroxy benzoyloxy)-9-(4-hydroxy benzoyl) anthracene, 2, a 6-bis(4-hydroxy benzoyloxy)-9-(4-hydroxybenzene sulfonyl) anthracene, 1, a 2-bis(4-hydroxybenzene sulfonyloxy) anthracene, Although a 1, 8-bis(4-hydroxy-3-methoxybenzene sulfonyloxy) anthracene, 1, and 4-bis(4-hydroxybenzene sulfonyloxy) anthracene etc. is mentioned, it is not limited to this etc.

[0029] The far-ultraviolet optical absorption ingredient of this invention contains in everything but one or more sorts of cross linking agents concerning above-mentioned this invention as a constituent one or more sorts of compounds which have a glycidyl group in a molecule.

[0030] Although any are sufficient as long as it carries out crosslinking reaction to the cross linking agent which is excellent in membrane formation nature, and lives together with heating as a compound which has a glycidyl group in the molecule used in this invention easily and changes to heat resistant resin, it is the following general formula [3].

[0031]

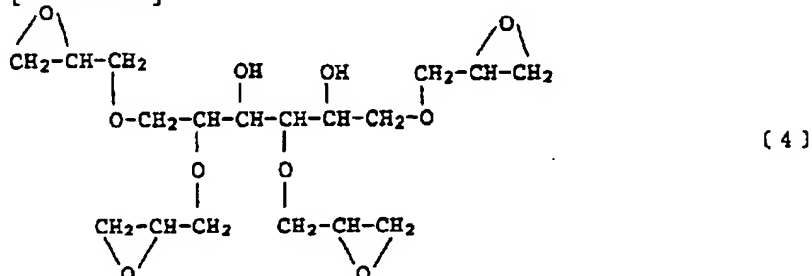
[Formula 5]



[0032] (-- R⁷ expresses a hydrogen atom or a methyl group among a formula, and n expresses the integer of 1-13.) -- the polyethylene glycol diglycidyl ether shown, polypropylene glycol diglycidyl ether, or the following general formula [4]

[0033]

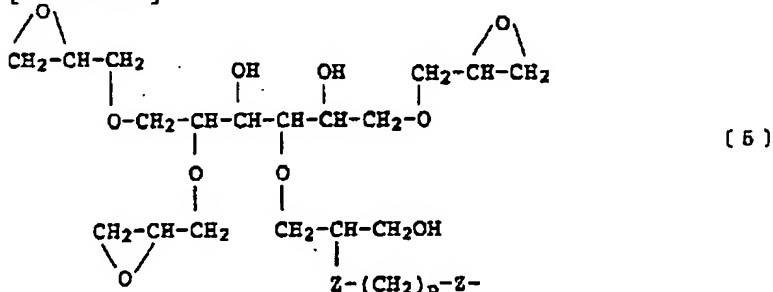
[Formula 6]



[0034] The sorbitol polyglycidyl ether come out of and shown, or the following general formula [5]

[0035]

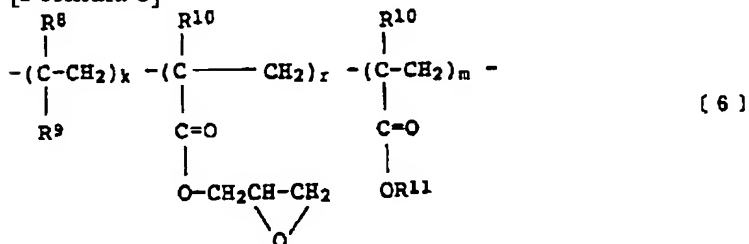
[Formula 7]



[0036] (-- Z expresses -NH- or -COO- among a formula, and p expresses the integer of 1-10.) -- the sorbitol-polyglycidyl-ether resin shown or the following general formula [6]

[0037]

[Formula 8]



[0038] R⁸ and R¹⁰ express a hydrogen atom or a methyl group independently among [type, respectively. R⁹ is a hydroxyl group or -COOR¹² (R¹² expresses the alkyl group of carbon numbers 1-6). Expressing, R¹¹ is a hydrogen atom and the alkyl group (however, it differs from the alkyl group of R¹²) of carbon numbers 1-6. Expressing norbornyl radical, adamantyl radical, 9-anthracene methyl

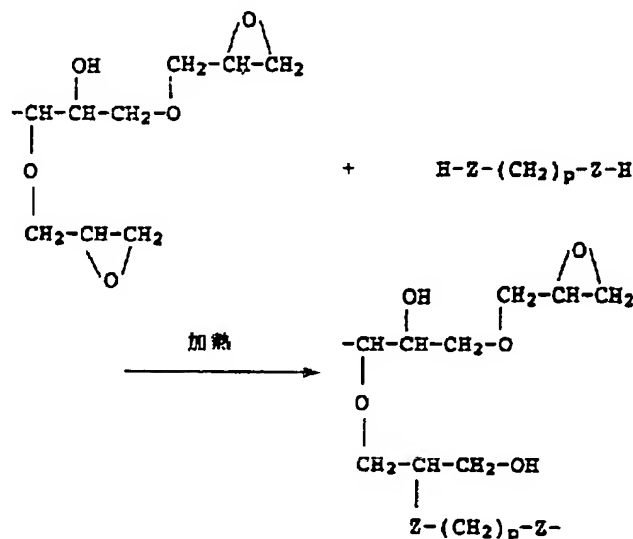
group, 2, and 3-dihydroxy propyl group or 2-hydroxyethyl radical, k and r are one or more integers (however, it is $r/k+r=0.1-0.9$). Expressing, m expresses 0 or one or more integers (however, $m/k+r+m=0-0.5$ are expressed.) Although it comes out and the resin shown is mentioned, of course, it is not limited to this etc.

[0039] Polypropylene glycol diglycidyl ether, polyethylene glycol diglycidyl ether, and sorbitol polyglycidyl ether can obtain a commercial item easily in the compound which has a glycidyl group in the above-mentioned molecule, and the resin shown by the general formula [5] is easily obtained like the following type 4 by carrying out the pyrogenetic reaction of sorbitol polyglycidyl ether, alkylene dicarboxylic acid, or the alkylene diamine.

[0040]

[Formula 4]

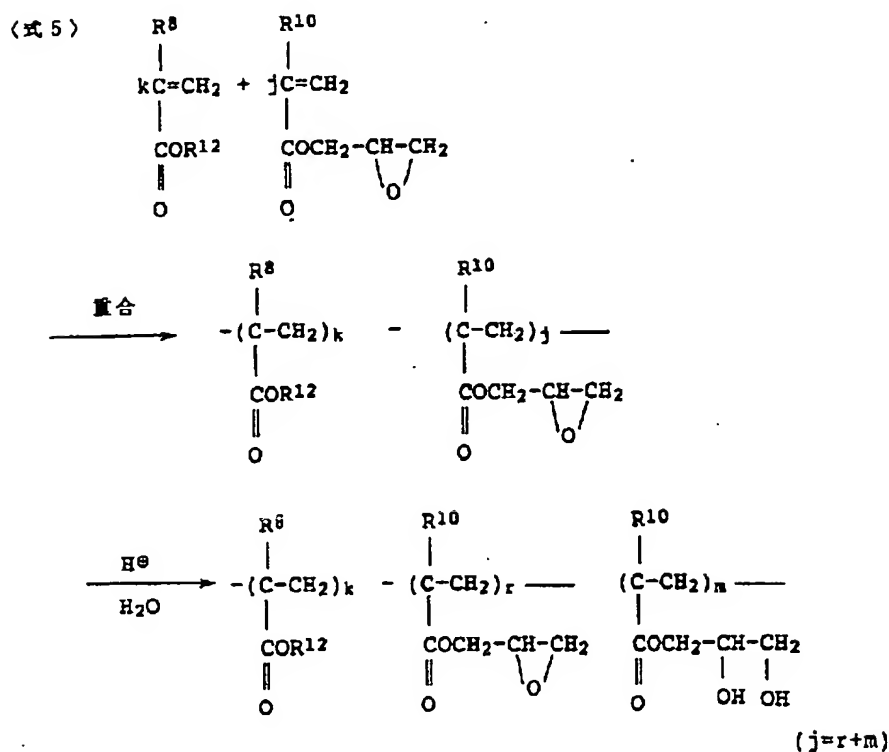
(式 4)



[0041] Moreover, the resin shown by the general formula [6] can be easily obtained by the synthetic approach shown by the following formula 5.

[0042]

[Formula 5]



[0043] The synthesis method (polymerization method) of the resin shown by the above-mentioned general formula [6] two or more sorts of monomers (at least one sort is a monomer which has a glycidyl group in a molecule.) of the rate of arbitration a monomer -- receiving -- a solvent with a suitable one to 10 time capacity (for example, toluene --) 1,4-dioxane, tetrahydrofuran, 1, and 3-dioxolane etc. -- dissolving -- the bottom of a nitrogen air current -- a monomer -- receiving -- polymerization initiator [0.1 - 20% of the weight of] [-- for example Azobisisobutyronitril, 2, and 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile), 2 and 2'- azobis (2-methyl methyl propionate), 2, 2'-azobis (2-methyl butyronitrile), It is carried out under existence of], such as a benzoyl peroxide and lauroyl peroxide, by making it react at 50-150 degrees C for 1 to 20 hours, and each copolymer (resin) is obtained after a reaction by carrying out after treatment according to the conventional method of macromolecule acquisition. A copolymer is received in the copolymer obtained on the above-mentioned polymerization conditions if needed. Furthermore, a solvent with a suitable one to 20 time capacity for example, an acetone, 1,4-dioxane, toluene, and a tetrahydrofuran -- It dissolves in a methanol, ethanol, isopropanol, etc. and a copolymer is received. 0.1 - 25% of the weight of a suitable acid The bottom of (for example, existence of a hydrochloric acid, a sulfuric acid, p-toluenesulfonic acid, oxalic acid, etc.), and after carrying out a churning reaction at 20-150 degrees C for 1- 20 hours, the resin which has two or more hydroxyl groups in a molecule can be obtained by carrying out after treatment according to the conventional method of macromolecule acquisition.

[0044] As an example of a compound (the resin concerning this invention may be called hereafter) of having a glycidyl group in the molecule used in this invention For example, Pori (a methyl methacrylate/glycidyl methacrylate), Pori (a methyl methacrylate / glycidyl methacrylate / methacrylic acid 2, 3-dihydroxy propyl), Pori (cyclohexyl methacrylate/glycidyl methacrylate), Pori (methacrylic-acid n-butyl / glycidyl methacrylate), Pori (methacrylic-acid tert-butyl / glycidyl methacrylate), Pori (a methyl methacrylate / glycidyl methacrylate / methacrylic-acid tert-butyl), Pori (a methyl methacrylate / glycidyl methacrylate / methacrylic-acid 2-hydroxyethyl), Pori (cyclohexyl methacrylate / glycidyl methacrylate / methacrylic acid 2, 3-dihydroxy propyl), Pori (a methyl acrylate/glycidyl methacrylate), Pori (a methyl acrylate/glycidyl methacrylate), Pori (a methyl methacrylate / glycidyl methacrylate / methacrylic-acid norbornyl), Pori (a methyl methacrylate / glycidyl methacrylate / methacrylic-acid adamantyl), Pori (a methyl methacrylate / glycidyl methacrylate / methacrylic-acid 9-anthracene

methyl), Pori (an ethyl acrylate/glycidyl methacrylate), Pori (a methyl methacrylate / glycidyl methacrylate / methacrylic-acid n-butyl), Although Pori (methacrylic-acid 2-hydroxyethyl / glycidyl methacrylate), Pori (a methyl methacrylate/metaglycidyl acrylate), Pori (vinyl alcohol / glycidyl methacrylate / methyl methacrylate), etc. are mentioned, it is not limited to this etc. Moreover, in resin, such as this, especially since Pori (a methyl methacrylate / glycidyl methacrylate / methacrylic-acid 9-anthracene methyl) absorbs the light near 250nm comparatively well, it is desirable.

[0045] As a solvent used in the far-ultraviolet optical absorption ingredient of this invention Although any are sufficient as long as it may dissolve both the cross linking agent concerning this invention, and the compound which has a glycidyl group in a molecule, specifically For example, diethylene-glycol wood ether, ethylene glycol monomethyl ether acetate, Ethylene glycol monoethyl ether acetate, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, Propylene glycol monoethyl ether acetate, methyl lactate, Ethyl lactate, methyl pyruvate, pyruvic-acid ethyl, 3-methoxy methyl propionate, 3-methoxy ethyl propionate, 2-heptanone, N-methyl pyrrolidone, a cyclohexanone, tetrahydrofurfuryl alcohol, a tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, 1, 2-dimethoxyethane, butyl acetate, a methyl ethyl ketone, etc. are mentioned.

[0046] What is necessary is just to carry out as the following, in order to perform pattern formation using the far-ultraviolet optical absorption ingredient of this invention. That is, it applies so that thickness may be set to about 50-500nm on high reflective substrates, such as aluminum, polish recon, and aluminum-silicon, by making into an under coat agent the far-ultraviolet optical absorption ingredient first applied to this invention, and this is heated for 1 - 2 minutes 150-230 degrees C in oven in 150-230 degrees C and 5 - 30 minutes, or on a hot plate, and the far-ultraviolet optical absorption ingredient film is obtained. Subsequently, thickness a chemistry magnification mold resist ingredient (either a positive type or a negative mold is possible) on this far-ultraviolet optical absorption ingredient film It applies so that it may be set to about 0.5-2 micrometers, and prebake of this is carried out for 1 - 2 minutes 70-130 degrees C in oven in 70-130 degrees C and 10 - 30 minutes, or on a hot plate. Subsequently, BEKU [the mask for carrying out pattern formation of the object is held up on the above-mentioned resist film, and] for 1 - 2 minutes on a hot plate 70-150 degrees C after irradiating far-ultraviolet light 300nm or less so that it may become light exposure 1 - about two 100 mJ/cm.

[0047] If negatives are developed using developers, such as a tetramethylammonium hydroxide (TMAH) water solution, with conventional methods, such as a 0.5 - 3-minute about room, a dip method, a paddle method, and a spray method, further 0.1 to 5%, the target pattern will be formed on a substrate.

[0048] the mixing ratio of the compound in the far-ultraviolet optical absorption ingredient of this invention which has a glycidyl group in a molecule, and the cross linking agent concerning this invention -- as a rate -- former 1 weight (when two or more sorts of compounds which have a glycidyl group are used, it is the sum total weight) -- receiving -- the latter -- 0.1 - 1 weight extent -- 0.15 - 0.75 weight extent (when two or more sorts of cross linking agents which all require for this invention are used, it is the sum total weight) is mentioned more preferably. Moreover, although mentioned without being limited especially if it is the amount which does not cause trouble in case the far-ultraviolet optical absorption ingredient obtained by dissolving the compound which has a glycidyl group in a molecule, and the cross linking agent concerning this invention as an amount of the solvent in the far-ultraviolet optical absorption ingredient of this invention is applied on a substrate Usually, ten to 25 weight (when all use two or more sorts of solvents, it is the sum total weight) is preferably mentioned one to 50 weight to compound 1 weight (when two or more sorts of compounds which have a glycidyl group are used, it is the sum total weight) which has a glycidyl group.

[0049] In addition, the chemistry magnification mold resist ingredient which carries out [the chemistry magnification mold resist ingredient which carries out a positive type operation, or] a negative-mold operation, or any is sufficient as the resist ingredient used in the pattern formation approach using the far-ultraviolet optical absorption ingredient of this invention as an under coat agent. Moreover, as a developer used in the pattern formation approach using the far-ultraviolet optical absorption ingredient of this invention as an under coat agent, most unexposed parts are not dissolved according to the solubility over the alkali developer of the resinous principle of the resist ingredient which is used, for

example in the case of the resist ingredient of a positive type, but although the exposure section should just choose the alkali developer of suitable concentration which is dissolved, it is usually chosen from 0.01 - 20% of range. Moreover, as an alkali solution used, the solution which contains inorganic alkali, such as organic amines, for example, NaOH, such as TMAH, a choline, and triethanolamine, and KOH, for example is mentioned.

[0050] Although the far-ultraviolet optical absorption ingredient of this invention makes a main constituent the compound which has a glycidyl group in a molecule, and the cross linking agent and solvent concerning this invention the need is accepted -- having -- etc. -- far-ultraviolet optical absorption agent [which absorbs far-ultraviolet light further -- for example 9-anthracene methanol, 9-(2-methoxyethoxy) methyl anthracene, 9-(2-ethoxy ethoxy) methyl anthracene, acetic acid 9-anthracene methyl, Propionic acid 9-anthracene methyl, ***** (9-anthracene methyl), ***** (9-anthracene methyl), 1 and 2, 10-thoria SETOKISHI anthracene, 1, 5, 9-thoria SETOKISHI anthracene, 2 and 6, 9-thoria SETOKISHI anthracene, 1 and 5, 9-TORIBENZO yloxy anthracene, 1 and 2, and 10- A TORIBENZO yloxy anthracene, 2 and 6, 9-TORIBENZO yloxy anthracene, etc. are mentioned.] Surfactant [of marketing which raises a spreading property, for example, the surfactant of the various Nonion systems or a fluorine-containing Nonion system etc., is mentioned.] Even if it adds one or more sorts suitably out of **, it does not interfere at all.

[0051]

[work --] for If revolution spreading of the far-ultraviolet optical absorption ingredient concerning this invention is carried out on a semi-conductor substrate, for example, it heats at 150 degrees C or more, crosslinking reaction will arise between the compound which has a glycidyl group in a molecule according to the following formula 6, and the cross linking agent concerning this invention, and it will become the antireflection film excellent in thermal resistance.

[0052] In addition, although each resin which has the cross linking agent and glycidyl group (epoxy group) concerning this invention in a molecule is meltable to an acetone or resist solvents (for example, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate etc.), the antireflection film obtained as a result of these compounds' carrying out crosslinking reaction according to the following type 6 is insoluble to these solvents.

[0053]

[Formula 6]

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \\
 | \\
 3-(\text{C}-\text{CH}_2)- \\
 | \\
 \text{COCH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\
 || \quad \quad | \\
 \text{O} \quad \quad \text{O}
 \end{array}
 + \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \\
 | \\
 -(\text{C}-\text{CH}_2)- \\
 | \\
 \text{O}=\text{C} \\
 | \\
 \text{OCH}_2 \\
 | \\
 \text{CHCH}_2\text{OH} \\
 | \\
 \text{O}
 \end{array}$$

$$\xrightarrow{\Delta}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{HO}-\text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{CH}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH} \\
 | \quad \quad \quad | \\
 \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{OH} \\
 | \quad \quad \quad | \\
 \text{O} \quad \quad \quad \text{OCH} \\
 | \quad \quad \quad | \\
 \text{C}=\text{O} \quad \quad \quad \text{CH}_2 \\
 | \quad \quad \quad | \\
 -(\text{C}-\text{CH}_2)- \quad \quad \quad \text{O} \\
 | \quad \quad \quad | \\
 \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{O}=\text{C} \\
 \quad \quad \quad | \\
 \quad \quad \quad -(\text{C}-\text{CH}_2)- \\
 \quad \quad \quad | \\
 \quad \quad \quad \text{CH}_3
 \end{array}$$

[0058] Although a synthetic example, an example, and the example of a comparison are given to below

and this invention is further explained to a detail, this invention does not receive constraint at all by this etc.

[0059]

[Example]

Synthetic example 1 Synthetic (1) benzyl chloride of 2, 6, and 9-tris (4-hydroxy benzoyloxy) anthracene 190g (1.5 mols), para hydroxybenzoic acid 200g (1.2 mols) and potassium carbonate It is an acetone about 165g (1.2 mols). It was made to suspend in 1200ml and was made to agitate, flow back and react for 12 hours. The precipitated crystal after cooling is carried out a ** exception, and it is filtrate. It condensed to 400ml, 1000ml of water was poured in, and liquids were separated after churning and standing. An organic layer is condensed and it is a sodium hydroxide about residue. 60g (1.5 mols), water 1000ml and ethanol It adds in the solution which consists of 500ml, and it agitated for 4 hours and was made to dissolve. Subsequently, concentrated hydrochloric acid 200ml is poured in, precipitated crystal is separated as pH1, after [ethanol washing] reduced pressure drying is carried out by the rinsing following **, and it is a 4-benzyloxy benzoic acid. 195g was obtained as a white crystal. mp.191.2-192.6 degree C.

¹HNMR 7.86 (2H, d, J= 8Hz, Ar 2-H, 6-H) δ ppm(CDCl₃-DMSO-d₆):5.10 (2H, s, ArCH₂), 6.92 (2H, d, J= 8Hz, Ar 3-H, 5-H), 7.13-7.51 (5H, m, ring hydrogen), 8.65 (1H, bs, OH)

IR(KBr lock) ν cm⁻¹:1675(COOH). [0060] (2) 4-benzyloxy benzoic acid obtained above (1) It is a methylene chloride about 16g (70 millimol). 50ml is made to suspend and it is a thionyl chloride to this. 20.6g (173 millimol) was poured in, and after adding two drops of N.N-dimethylformamide further and carrying out a churning reaction at 45-50 degrees C for 1 hour, overnight neglect was carried out at the room temperature. A solvent is distilled off after overnight neglect and it is 4-benzyloxy benzoic-acid chloride of residue. 17.3g was obtained as a white crystal.

[0061] (3) 2, 6-dihydroxy-9-anthrone It is a pyridine about 5g (22 millimol). 110ml and triethylamine 4-benzyloxy benzoic-acid chloride which dissolved in the 8.8g mixed solution and was obtained above (2) to this 17.0g (69 millimol) was added small quantity every. It ranks second. A churning reaction is carried out at 100 degrees C for 5 hours, and it is 1-N hydrochloric acid after cooling and about reaction mixture to a room temperature. It pours in into 600ml and is a methylene chloride. It extracted by 250ml. It is 1-N hydrochloric acid about a methylene chloride layer. They are 1 time and saturation brine at 600ml. It dried with sulfuric anhydride magnesium after 3 times washing by 500ml. A solvent is distilled off for a drying agent the back according to **, and it is residue oily matter. 26g is crystallized from n-hexane / tetrahydrofuran mixture (1/2 [V/V]), and it is 2, 6, and 9-tris (4-benzyloxy benzoyloxy) anthracene. 7.45g was obtained as a yellow crystal. mp.219-221 degree C.

¹HNMR δ ppm (CDCl₃) : 5.15 (2H, s, ArCH₂), 5.17 (2H, and s and ArCH₂), 5.20 (2H, s, ArCH₂), 7.03-8.40 (34H, m, ring hydrogen)

IR(KBr lock) ν cm⁻¹:1728 (COO-)

[0062] (4) 2, 6, 9-tris (4-benzyloxy benzoyloxy) anthracene which were obtained above (3) It is a tetrahydrofuran about 6.2g (7.3 millimol). 5% palladium-carbon after making it dissolve in 250ml 11.5g was added and ordinary temperature ordinary pressure catalytic reduction was performed. After returning for 6 hours, a catalyst is carried out a ** exception and filtrate is condensed, and it is the yellow crystal of residue. 4.2g is *****ed from n-hexane / tetrahydrofuran mixture (1/5 [V/V]), and it is 2, 6, and 9-tris (4-hydroxy benzoyloxy) anthracene. 3.0g was obtained as a light yellow crystal. mp.238 degree C (decomposition).

¹HNMR δ ppm (DMSO-d₆) : [6.90-7.04 (6H, m, x(Ar 3' - H, 5' - H) 3),] 8.67 (1H, s, anthracene ring 10-H) 7.50-8.29 (12H, m, anthracene ring 1-H, 3-H, 4-H, 5-H, 7-H, 8-H, and (Ar 2' - H, 6' - H) x3), 10.60 (3H, bs, OHx3)

IR(KBr lock) ν cm⁻¹:3392(OH), 1699 (COO-)

[0063] Synthetic example 2 2, synthetic (1) 2 of a 6-bis(4-hydroxy benzoyloxy) anthracene, 6-dihydroxy-9,10-anthraquinone 3g (12.5 millimol) and anhydrous potassium carbonate It is an acetone about 23g. 400ml is made to suspend and it is a dimethyl sulfate at a room temperature. After pouring in 20g (158 millimol), it was made to agitate, flow back and react for 6 hours. It is chilled water after

overnight neglect and about reaction mixture at a room temperature. It pours in into 850ml, and precipitated crystal is separated, and it dries, and is a rough crystal. 3.1g was obtained as dark brown **. Subsequently, a rough crystal is *****ed from benzene and it is 2 and 6-dimethoxy-9,10-anthraquinone. 2.7g was obtained as *****.

¹HNMR deltappm(DMSO-d₆): 3.97 (6H, s, CH₃ O_{x2}), 7.43 (2H, d, J= 8Hz, anthraquinone ring 3-H, 7-H), 7.61 (2H, s, anthraquinone ring 1-H, 5-H), 8.17 (2H, d, J= 8Hz, anthraquinone ring 4-H, 8-H)

IR(KBr lock) nucm-1:1668(C=O). [0064] (2) 2, 6-dimethoxy-9,10-anthraquinone which were obtained above (1) It is 25% aqueous ammonia about 2.7g (10 millimol). 92ml is made to suspend and it is zinc dust to this. 10.2g (156 millimol) and a copper sulfate and 5 hydrate 130mg was added and the churning reaction was carried out at 70 degrees C for 7 hours. It is 1-N sulfuric acid after cooling and about reaction mixture. It neutralized by 40ml, a methylene chloride and water were poured in and agitated, after [according to **] and filtrate were separated for insoluble matter, and the organic layer was obtained. Rough crystal condensed and obtained after rinsing an organic layer 2.2g is *****ed from a methanol and it is 2 and 6-dimethoxyanthracene. 1.3g was obtained as *****.

¹HNMR deltappm(CDCl₃):3.80 (6H, s, CH₃ O_{x2}), 6.51-8.20 (8H, m, anthracene ring hydrogen) IR(KBr lock) nucm-1: -- 1613 and 1577

[0065] (3) 2, 6-dimethoxyanthracene which were obtained above (2) It is a methylene chloride about 1.22g (5.1 millimol). 30ml is made to suspend and it is boron tribromide. The 3.2g (12.8 millimol) methylene chloride (10ml) solution was dropped at -60 degrees C. after dropping and reaction mixture -- gradual -- a room temperature -- returning -- after overnight neglect and chilled water the inside of 200ml -- pouring in -- precipitated crystal -- separating -- rinsing -- drying -- rough -- 2 and 6-dihydroxy anthracene 0.85g was obtained as *****.

¹HNMR deltappm(DMSO-d₆):6.07- 8.15 (8H, m, anthracene ring hydrogen) and 9.65 (2H, bs, OH_{x2})

[0066] (4) 2, 6-dihydroxy anthracene which were obtained above (3) It is a pyridine about 0.82g (3.9 millimol). 4-benzyloxy benzoic-acid chloride which dissolved in 15ml and was obtained by (2) of the synthetic example 1 to this Triethylamine after adding 2.12g (8.58 millimol) 1g was dropped at 20 degrees C. Subsequently, it is made to react at 90-95 degrees C for 8 hours, and they are after cooling and dilute hydrochloric acid. Reaction mixture was poured in into 400ml and the methylene chloride extract was carried out. After rinsing an organic layer, a solvent is distilled off and column separation [bulking agent:WAKOGERU C-200(Wako Pure Chem Industrial trade name); eluate:n-hexane / methylene chloride =7/1 ->2/1 ->1/1 ->1 / 2] of the obtained raw oil-like object is carried out, and it is a 2 and 6-bis(4-benzyloxy benzoyloxy) anthracene. 0.56g was obtained as ** in the end of yellow color powder.

¹HNMR deltappm(CDCl₃):5.09 (2H, s, CH₂), 5.17 (2H, s, CH₂), 6.82-8.66 (26H, m, ring hydrogen) IR(KBr lock) nucm-1:1732 (COO-)

[0067] (5) 2, the 6-bis(4-benzyloxy benzoyloxy) anthracene which were obtained above (4) Catalytic reduction and after treatment are performed like (4) of the synthetic example 1 using 0.56g (0.88 millimol), and it is a 2 and 6-bis(4-hydroxy benzoyloxy) anthracene. 0.36g was obtained as a light yellow crystal. mp.324 degree C (decomposition).

¹HNMR deltappm(DMSO-d₆):6.63- 8.97 (16H, m, ring hydrogen) and 10.48 (2H, bs, OH_{x2}) IR(KBr lock) nucm-1:3405(OH), 1701(COO-). [0068] Synthetic example 3 1, 5, synthetic (1) 1 of 9-tris (4-hydroxy benzoyloxy) anthracene, and 5-dihydroxyanthraquinone 10g (41.6 millimol), and stannous chloride It is an acetic acid about 45g (237 millimol). 150ml is made to suspend and it is concentrated hydrochloric acid at 16-20 degrees C to this. 90ml was poured in and it was made to agitate, flow back and react for 4 hours. It cools at 5 degrees C, after carrying out overnight neglect at a room temperature, precipitated crystal is separated, and it rinses and dries, and it is a 1 and 5-dihydroxy 9-anthrone. 8.0g was obtained as a dark brown needle shape crystal. mp.231-233 degree C.

¹HNMR deltappm(DMSO-d₆):4.20 (2H, s, CH₂), 6.87 (1H, d, J= 8Hz, anthracene ring 6-H) 7.09 (1H, d, J= 8Hz, anthracene ring 2-H), 7.19 (1H, d, J= 8Hz, anthracene ring 4-H) 7.35 (1H, t, J= 8Hz, anthracene ring 7-H), 7.57 (1H, t, J= 8Hz, anthracene ring 3-H), 7.69 (1H, d, J= 8Hz, anthracene ring 8-H), 10.23 (1H, bs, 5-OH), 12.97 (1H, s, 1-OH)

IR(KBr lock) ν_{max} : 3338(OH), 1633 (C=O)

[0069] (2) 1, the 5-dihydroxy 9-anthrone which were obtained above (1) It is a pyridine about 2.3g (10 millimol). 45ml and triethylamine 4-benzyloxy benzoic-acid chloride which dissolved in 3.6g mixture and was obtained by this by (2) of the synthetic example 1 8g was added small quantity every and the churning reaction was carried out at 90 degrees C for 5 hours. It is 1-N hydrochloric acid after overnight neglect and about reaction mixture at a room temperature. It poured in into 300ml and the methylene chloride extracted. An organic layer is rinsed, a solvent is distilled off after desiccation with sulfuric anhydride magnesium, column separation [bulking agent: WAKOGERU C-200(Wako Pure Chem Industrial trade name); eluate: n-hexane / methylene chloride = 1/1 \rightarrow 1 / 3] of the residue is carried out, and it is 1, 5, and 9-tris (4-benzyloxy benzoyloxy) anthracene. 2.0g was obtained as a yellow crystal. mp. 240-242 degree C.

$^1\text{H NMR}$ δ (CDCl₃): 5.00 (2H, s, CH₂), 5.03 (2H, s, CH₂), 5.23 (2H, s, CH₂), 6.67-8.54 (34H, m, ring hydrogen)

IR(KBr lock) ν_{max} : 1735(COO-). [0070] (3) 1, 5, 9-tris (4-benzyloxy benzoyloxy) anthracene which were obtained above (2) Rough crystal obtained using 1g (1.14 millimol) by performing catalytic reduction and after treatment like (4) of the synthetic example 1 0.7g was *****ed from a tetrahydrofuran / n-hexane mixture, and 1, 5, and 9-tris (4-hydroxy benzoyloxy) anthracene 0.5g was obtained as a light yellow crystal. mp. 326 degree C.

$^1\text{H NMR}$ δ (DMSO-d₆) : [6.55-7.06 (6H, m, benzene ring (3-H, 5-H) x3),] 8.65 (1H, s, anthracene ring 10-H) 7.32-8.23 (12H, m, anthracene ring 2-H, 3-H, 4-H, 6-H, 7-H, 8-H, and benzene ring (2-H, 6-H) x3), 10.41 (3H, bs, OHx3)

IR(KBr lock) ν_{max} : 3408(OH), 1702(COO-). [0071] Synthetic example 4 1, 2, synthetic (1) 1 of 10-tris (4-hydroxy benzoyloxy) anthracene, 2-dihydroxy-10-anthrone 4-benzyloxy benzoic-acid chloride obtained by (2) of 2.26g and the synthetic example 1 8g rough crystal obtained by using and performing reaction and after treatment like (3) of the synthetic example 1 It carries out. 3.5g -- column separation [- bulking agent: -- WAKOGERU C-200; eluate: -- n-hexane / methylene chloride = 4/1 \rightarrow 2/1 \rightarrow 1/1 (V/V)] -- 1, 2, 10-tris (4-benzyloxy benzoyloxy) anthracene 1.6g was obtained as a yellow crystal.

$^1\text{H NMR}$ δ (CDCl₃): 5.09 (2H, s, CH₂), 5.16 (2H, s, CH₂), 5.23 (2H, s, CH₂), 6.91-8.44 (34H, m, anthracene ring hydrogen)

IR(KBr lock) ν_{max} : 1740 (COO-)

[0072] (2) It obtained above (1). 1, 2, 10-tris (4-benzyloxy benzoyloxy) anthracene Catalytic reduction and after treatment are performed like (4) of the synthetic example 1 using 1.54g (1.8 millimol).

Obtained rough crystal 0.92g is *****ed from a tetrahydrofuran / n-hexane mixture, and they are 1, 2, and 10-tris (4-hydroxy benzoyloxy) anthracene. 0.5g was obtained as a light yellow crystal.

$^1\text{H NMR}$ δ (DMSO-d₆): 6.79-7.08 (6H, m, benzene ring (3-H, 5-H) x3), 8.59 (1H, s, anthracene ring 9-H) 7.49-8.29 (12H, m, benzene ring (2-H, 6-H) x3, and anthracene ring 3-H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H, 8-H), 10.59 (3H, bs, OHx3)

IR(KBr lock) ν_{max} : 3413(OH), 1706 (COO-)

[0073] Synthetic example 5 Synthetic (1) 4-hydroxy-3-methoxy benzoic acid of 2, 6, and 9-tris (4-hydroxy-3-methoxybenzo yloxy) anthracene It is ethanol about 25g (0.15 mols). It suspends in 150ml. It is 2-N sodium-hydroxide water solution to this. 74.3g (0.15 mols) and benzyl chloride 5-N sodium-hydroxide water solution after adding 56.5g (0.45 mols) and carrying out churning reflux for 1 hour 150ml was dropped at the bottom of churning reflux, and churning reflux was carried out for after [dropping] further 1 hour. After a reaction and a solvent are distilled off and it is water to residue. After pouring in 300ml and being referred to as pH1 by concentrated hydrochloric acid, precipitated crystal is separated, and it rinses and dries, and it is a 4-benzyloxy-3-methoxy benzoic acid. 22.1g was obtained as a light yellow crystal. mp. 171-172.5 degree C.

$^1\text{H NMR}$ δ (DMSO-d₆): 3.81 (3H, s, CH₃ O), 7.47 (1H, d, J = 2Hz, Ar 2-H) 5.16 (2H, and s and CH₂), 7.13 (1H, d, J = 8Hz, Ar 5-H), 7.33-7.44 (5H, m, ring hydrogen), 7.54 (1H, dd, J = 2Hz and 8Hz, Ar 6-H)

IR(KBr lock) ν_{max} : 1676 (COOH)

[0074] (2) 4-benzyloxy-3-methoxy benzoic acid obtained above (1) 22.3g (86.3 millimol) and thionyl chloride The suspension which consists of 30.8g (0.26 mols) was warmed gradually, and the churning reaction was carried out at 60-65 degrees C for 2 hours. After a reaction and reaction mixture are condensed and it is 4-benzyloxy-3-methoxy benzoic-acid chloride. 23.4g was obtained as light yellow scale-like **. mp.63-65 degree C.

[0075] (3) 4-benzyloxy-3-methoxy benzoic-acid chloride obtained above (2) 10.1g (36.4 millimol), 2, 6-dihydroxy-9-anthrone Reaction and after treatment are performed like (3) of the synthetic example 1 using 2.2g (11 millimol), and it is 2, 6, and 9-tris (4-benzyloxy-3-methoxybenzo yloxy) anthracene. 7.8g was obtained as a light yellow crystal. mp.186-189 degree C.

¹HNMR deltappm(CDCl₃):3.96 (3H, s, CH₃ O), 3.99 (3H, s, CH₃ O) 4.00 (3H, s, CH₃O), 5.25 (2H, s, and Ar-CH₂), 5.27 (2H, s, and Ar-CH₂), 5.29 (2H, s, and Ar-CH₂), and 6.93- 8.09 (30H, m, benzene ring hydrogen) and 8.39 (1H, s, anthracene ring 10-H)

IR(KBr lock) nucm-1:1736(COO-). [0076] (4) 2, 6, 9-tris (4-benzyloxy-3-methoxybenzo yloxy) anthracene which were obtained above (3) Catalytic reduction and after treatment are performed like (4) of the synthetic example 1 using 2.4g (2.52 millimol). Obtained rough crystal 1.6g is *****ed from a tera hydronalium furan / n-hexane mixture, and it is 2, 6, and 9-tris (4-hydroxy-3-methoxybenzo yloxy) anthracene. 0.9g was obtained as a fine yellow crystal. mp.206 degree C (decomposition).

¹HNMR deltappm(DMSO-d₆):3.94 (3H, s, CH₃ O), 3.97 (3H, s, CH₃ O) 3.98 (3H, s, CH₃ O), 7.01-8.39 (15H, m, benzene ring hydrogen), 8.78 (1H, s, anthracene ring 10-H), and 10.33(3H, bs, OHx3).IR (KBr lock) nucm- 1:3374 (OH) and 1728 (COO-)

[0077] Synthetic example 6 Synthetic (1) sodium hydroxide of 1, 2, and 10-tris (4-hydroxybenzene sulfonyloxy) anthracene It is water about 9.61g (0.24 mols). It is made to dissolve in 55ml and is p-hydroxy benzenesulfonic acid sodium to this. 40g (0.17 mols) was made to suspend. Subsequently, benzyl chloride The 27.6g (0.22 mols) ethanol (35ml) solution was dropped, and the churning reflux reaction was carried out for 5 hours. Overnight neglect is carried out at a room temperature, and precipitated crystal is separated, and it rinses, dries, and is 4-benzyloxy benzenesulfonic acid sodium. 35.2g was obtained as a white crystal.

[0078] (2) 4-benzyloxy benzenesulfonic acid sodium obtained above (1) It is a thionyl chloride about 30g (105 millimol). It adds gradually below 45 degrees C in 46g (387 millimol), and is N.N-dimethylformamide to this. After pouring in 0.5g, subsequently the churning reflux reaction was carried out at 50-60 degrees C for 4 hours for 3.5 hours. A solvent is distilled off after overnight neglect at a room temperature, and it is 4-benzyloxy benzenesulphonyl chloride of residue. 29.1g was obtained as a white crystal. mp.95-97.5 degree C.

¹HNMR deltappm(DMSO-d₆): -- 5.10 (2H, s, Ar-CH₂), 6.95 (2H, d, J= 8.8Hz, ring 2-H, 6-H), and 7.29- 7.43 (5H, m, ring hydrogen) and 7.54 (2H, d, J= 8.8Hz, ring 3-H, 5-H)

1190 IR(KBr lock) nucm-1:1370, 1170

[0079] (3) 1, 2-dihydroxy-10-anthrone 100ml of methylene chlorides is made to suspend 4g (17.7 millimol), and it is triethylamine to this. 4-benzyloxy benzenesulphonyl chloride which poured in 6.2g (61 millimol) and was obtained above (2) to this 15.8g (58 millimol) was added small quantity every at 5-10 degrees C, and overnight neglect was carried out at the room temperature after the 5-hour churning reaction by 18-23 degrees C. It is a methylene chloride about reaction mixture. It extracts by 50ml and they are 1 time and a saturation sodium-hydrogencarbonate water solution in 70ml of 0.1-N hydrochloric acids about a methylene chloride layer. They are 1 time and water at 70ml. It dried with the sulfuric anhydride magnesium after 1-time washing by 70ml. residue oily matter obtained by carrying out solvent distilling off of the drying agent the back according to ** 18g -- column separation [-- bulking agent: -- WAKOGERU C-200(Wako Pure Chem Industrial trade name); eluate: -- n-hexane / methylene chloride =4/1 ->3/1 ->2/1(V/V)] -- carrying out -- 1, 2, and 10-tris (4-benzyloxy benzene sulfonyloxy) anthracene 5.75g was obtained as a yellow crystal.

¹HNMR deltappm(CDCl₃): -- 5.07 (2H, s, ArCH₂), 5.18 (4H, s, ArCH 2x2), and 6.82- 8.05 (33H, m, ring hydrogen, however ring except for H-10), and 8.49 (1H, s, ring H-10)

1195 IR(KBr lock) nucm-1:1370, 1170

[0080] (4) 1, 2, 10-tris (4-benzyloxy benzene sulfonyloxy) anthracene which were obtained above (3) It is a tetrahydrofuran about 3.8g (4 millimol). 5% palladium-carbon after making it dissolve in 80ml 10g was added and ordinary temperature ordinary pressure catalytic reduction was performed. orange oily matter of the residue which carried out the catalyst the ** exception, condensed filtrate, and was obtained after returning for 5 hours 1.7g -- column separation [-- bulking agent: -- WAKOGERU C-200; eluate: -- methylene chloride / methanol =20/1(V/V)] -- carrying out -- 1, 2, and 10-tris (4-hydroxybenzene sulfonyloxy)

Anthracene 0.85g was obtained as a yellow crystal. ¹HNMR δ ppm(acetone - d₆):6.89- 8.14 (18H, m, ring hydrogen, however ring except for H-10), 8.44 (1H, s, ring H-10), and 9.74 (1H, bs, OH)

IR(KBr lock) ν cm⁻¹:3440(OH), 1370, 1190, 1167

[0081] Synthetic example 7 1, the 5-dihydroxy-9-anthrone which were obtained by (1) of the example 3 of synthetic (1) composition of 1, 5, and 9-tris (4-hydroxybenzene sulfonyloxy) anthracene It is a methylene chloride about 1.5g (6.6 millimol). It is made to dissolve into 40ml. It is triethylamine below 10 degrees C. After adding 2.33g (23 millimol), 4-benzyloxy benzenesulphonyl chloride obtained by (2) of the synthetic example 6 5.9g (20.8 millimol) is added small quantity every at 8-12 degrees C.

Reaction and after treatment are performed like (3) of the synthetic example 6. obtained raw oil-like object It carries out. 5.2g -- column separation [-- bulking agent: -- WAKOGERU C-200(Wako Pure Chem Industrial trade name); eluate: -- n-hexane / methylene chloride =8/1 ->4/1 ->1/1 ->1/2(V/V)] -- 1, 5, 9-tris (4-benzyloxy benzene sulfonyloxy) anthracene 1.8g was obtained as an orange crystal.

¹HNMR δ ppm(CDCl₃):4.85 (2H, s, ArCH₂), 5.02 (2H, s, ArCH₂) 5.11 (2H, s, ArCH₂), 6.69 and 6. -- 88 and 6.95 (each 2 H and d every each J=8.6Hz(benzene ring 3-H, 5-H) x 3) -- 7.02-7.87 (27H, m, x (benzene ring 2-H, 6-H) 3), and ArCH 2x3 And anthracene ring 2-H, 3-H, 4-H, 6-H, 7-H, 8-H, 8.38 (1H, s, anthracene ring 10-H)

1192 IR(KBr lock) ν cm⁻¹:1378, 1170

[0082] (2) 1, 5, 9-tris (4-benzyloxy benzene sulfonyloxy) anthracene which were obtained above (1) Catalytic reduction and after treatment are performed like (4) of the synthetic example 6 using 0.5g (0.5 millimol), and it is 1 of concentration residue, 5, and 9-tris (4-hydroxybenzene sulfonyloxy) anthracene. 0.18g was obtained as a fine yellow crystal.

¹HNMR δ ppm(acetone - d₆):6.55 and 6. -- 72 and 6.77 (H each 2 d every each J= 8.6Hz, x (benzene ring 3-H, 5-H) 3) -- 7.09-7.89 (12H, m, anthracene ring 2-H, 3-H, 4-H, 6-H, 7-H, 8-H, and benzene ring (2-H, 6-H) x3), 8.28 (1H, s, anthracene ring 10-H), 9.62(3H, s, OHx3).IR(KBr lock) ν cm⁻¹:3418(OH), 1367 and 1192, 1167. [0083] Synthetic example 8 2, 6, synthetic (1) 2 of 9-tris (4-hydroxybenzene sulfonyloxy) anthracene, 6-dihydroxy-9-anthrone It is a pyridine about 1g (4.4 millimol). 20ml and methylene chloride It is made to dissolve into 27ml. It is triethylamine below 10 degrees C. After adding

1.56g, 4-benzyloxy benzenesulphonyl chloride 3.94g (13.9 millimol) obtained by (2) of the synthetic example 6 is added small quantity every at 8-12 degrees C. rough crystal obtained by performing reaction and after treatment like (3) of the synthetic example 6 It carries out. 3.3g -- column separation [-

- bulking agent: -- WAKOGERU C-200; eluate: -- n-hexane / methylene chloride =8/1 ->2/1 ->1/1 (V/V)] -- Subsequently, it recrystallizes [ethyl acetate / n-hexane /] and is 2, 6, and 9-tris (4-benzyloxy benzene sulfonyloxy) anthracene. 1.2g was obtained as a fine yellow crystal. mp.163.5-165.5 degree C.

¹HNMR δ ppm(CDCl₃):5.07 (2H, s, ArCH₂), 5.11 (2H, s, Ar-CH₂) 5.18 (2H, s, ArCH₂), 6.99-7.09 (7H, m, x(benzene ring 3-H, 5-H) 3, and anthracene ring 7-H), 7.17 (1 H, dd, and J= 2.2Hz and J= 9.5Hz, anthracene ring 3- H), 7.28- 7.46 (15H, m, ring x3) and 7.49 (1H, d, J= 2.2Hz, anthracene ring 1-H) -- 7.61 (1H, d, J= 2.2Hz, anthracene ring 5-H), 7.75-7.84 (6H, m, x(benzene ring 2-H, 6-H) 3), 7.87 (1H, d, J= 9.5Hz, anthracene ring 8-H), 7.96 (1H, d, J= 9.5Hz, anthracene ring 4-H), 8.24 (1H, s, anthracene ring 10-H)

1192 IR(KBr lock) ν cm⁻¹:1371, 1170

[0084] (2) 2, 6, 9-tris (4-benzyloxy benzene sulfonyloxy) anthracene which were obtained above (1) Catalytic reduction and after treatment are performed like (4) of the synthetic example 6 using 1.05g (1.1 millimol), and it crystallizes concentration residue from a methylene chloride and dries [separate and], and is 2, 6, and 9-tris (4-hydroxybenzene sulfonyloxy) anthracene. 0.4g was obtained as a fine

yellow crystal. mp.192-194.5 degree C (decomposition).

¹HNMR deltappm (CDCl₃) : [6.91-7.01 (6H, m, x(benzene ring 3-H, 5-H) 3),] 7.20-7.27 (2H, m, anthracene ring 3-H, 7-H), 7.39 (1H, d, J= 1.8Hz, anthracene ring 1-H), 7.63-7.74 (6H, m, x(benzene ring 2-H, 6-H) 3), 7.79 (1H, d, J= 1.8Hz, anthracene ring 5-H) 7.93 (1H, d, J= 9.5Hz, anthracene ring 8-H), 8.15 (1H, d, J= 9.5Hz, anthracene ring 4-H), 8.66 (1H, s, anthracene ring 10-H), 10.88 (1H, s, -OH), 10.91 (1H, s, -OH), 11.05 (1H, s, -OH)

IR(KBr lock) nucm-1:3401(OH), 1363, 1188, 1167

[0085] Synthetic example 9 Synthetic (1) 3,4-dihydroxybenzoic acid of 2, 6, and 9-tris (3, 4-dihydroxy benzyloxy) anthracene Ethanol (250ml) is made to suspend 25.4g (0.17 mols), and it is 5-N sodium-hydroxide water solution to this. 270ml and benzyl chloride 102g (0.81 mols) was poured in and churning reflux was carried out for 6 hours. It cools to a room temperature after a reaction, and they are after overnight neglect and concentrated hydrochloric acid. 40ml is poured in, precipitated crystal is separated, it heat-ethanol-washes, reduced pressure drying is carried out, and it is 3 and 4-dibenzyloxy benzoic acid. 38.2g was obtained as a fine yellow crystal. mp.184-186 degree C.

¹HNMR deltappm(DMSO-d₆):3.38 (1H, bs, -OH), 5.18 (2H, s, ArCH₂-), 5.22 (2H, s, ArCH₂-), 7.16 (1H, d, J= 8.8Hz, benzene ring 5-H), 7.30-7.57 (12H, m, benzene ring hydrogen)

IR(KBr lock) nucm-1:1679(C=O). [0086] (2) 3, 4-dibenzyloxy benzoic acid which were obtained above (1) 10g (30 millimol) and thionyl chloride After heating gradually the suspension which consists of 10.7g (90 millimol) and making it react at 85 degrees C for 1 hour, concentration hardening by drying of the reaction mixture is carried out, and it is 3 and 4-dibenzyloxy benzoic-acid chloride. 10.3g was obtained as a white crystal. mp.92.5-94.5 degree C.

[0087] (3) 3, 4-dibenzyloxy benzoic-acid chloride which were obtained above (2) 5.2g (14.6 millimol), 2, 6-dihydroxy-9-anthrone Carry out like (3) of the synthetic example 1 using 1g (4.4 millimol), and reaction and after treatment are performed. Obtained rough crystal 5.4g is *****ed from a methylene chloride / ethyl-acetate mixture (1/4 [V/V]), and it is 2, 6, and 9-tris (3, 4-dibenzyloxy benzyloxy) anthracene. 3.4g was obtained as a yellow crystal. mp.189-191 degree C.

¹HNMR 8.21 (1H, d, J= 9.2Hz, anthracene ring 4-H) deltappm(CDCl₃):5.20-5.31 (12H, m, ArCH 2x6), 7.14-8.05 (44H, m, benzene ring hydrogen), 8.58 (1H, s, anthracene ring 10-H)

IR(KBr lock) nucm-1:1733 (COO-)

[0088] (4) 2, 6, 9-tris (3, 4-dibenzyloxy benzyloxy) anthracene which were obtained above (3) Catalytic reduction and after treatment are performed like (4) of the synthetic example 1 using 2g (1.7 millimol). Obtained rough crystal 1.8g is *****ed from a tetrahydrofuran / n-hexane mixture (5/7 [V/V]), and it is 2, 6, and 9-tris (3, 4-dihydroxy benzyloxy) anthracene. 1.2g was obtained as a light yellow crystal. mp.233 ** (decomposition).

¹HNMR deltappm(DMSO-d₆):6.87-8.08 (14H, m, ring), 8.27 (1H, d, J= 9.2Hz, anthracene ring 4-H), 8.67 (1H, s, anthracene ring 10-H), 9.77 (6H, bs, OHx6)

IR(KBr lock) nucm-1:3365(OH), 1701 (COO-)

[0089] Synthetic example 10 Synthetic (1)3-Krol-4-hydroxybenzoic-acid and 1/2 hydrate of 1, 2, and 10-tris (3-Krol-4-hydroxy benzyloxy) anthracene 25g (0.14 mols) and benzyl chloride Reaction and after treatment are performed like (1) of the synthetic example 1 using 52.3g (0.41 mols), and it is a 4-benzyloxy-3-Krol benzoic acid. 20.4g was obtained as a white crystal. mp.211-213 degree C.

¹HNMR deltappm(DMSO-d₆):5.30 (2H, s, ArCH₂ O-), 7.34 (1H, d, J= 8.4Hz, ring 5-H), 7.37-7.49 (5H, m, ring hydrogen), 7.88 (1H, dd, J= 1.8Hz and J= 8.4Hz, ring 6-H), 7.93 (1H, d, J= 1.8Hz, ring 2-H), 11.15 (1H, bs, -COOH)

IR(KBr lock) nucm-1:1683(COOH). [0090] (2) 4-benzyloxy-3-Krol benzoic acid obtained above (1) Reaction and after treatment are performed like (2) of the synthetic example 1 using 2.0g (7.6 millimol), and it is 4-benzyloxy-3-Krol benzoic-acid chloride. 2.1g was obtained as a light brown crystal. mp.78-80 degree C.

IR(KBr lock) nucm-1:1751(C=O). [0091] (3) 4-benzyloxy-3-Krol benzoic-acid chloride obtained above (2) 1.6g (5.7 millimol), 1, 2-dihydroxy-10-anthrone Reaction and after treatment are performed like (3) of the synthetic example 1 using 0.4g (1.7 millimol). obtained rough crystal It carries out. 1.1g --

column separation [-- bulking agent: -- WAKOGERU C-200(Wako Pure Chem Industrial trade name); eluate: -- n-hexane / methylene chloride =4/1 ->3/1 ->1/1(V/V)] -- 1, 2, 10-tris (4-benzyloxy-3-KURORU benzoyloxy) anthracene 0.65g was obtained as a fine yellow crystal. mp.106-109 degree C. ¹HNMR deltappm(CDCl₃):5.18 (2H, s, ArCH₂ O-), 5.25 (2H, s, ArCH₂ O-) and 5.33 (2H, s, ArCH₂ O-), and 6.91- 8.46 (30H, m, benzene ring hydrogen) and 8.49 (1H, s, anthracene ring 9-H)

IR(KBr lock) nucm-1:1743 (COO-)

[0092] (4) 1, 2, 10-tris (4-benzyloxy-3-KURORU benzoyloxy) anthracene which were obtained above (3) Catalytic reduction and after treatment are performed like (4) of the synthetic example 1 using 280mg (0.4 millimol), and they are 1, 2, and 10-tris (3-Krol-4-hydroxy benzoyloxy) anthracene. 0.2g was obtained as a white crystal. mp.238 **.

¹HNMR 8.52 (1H, s, anthracene ring 9-H) deltappm(acetone - d₆):6.98-8.41 (15H, m, ring hydrogen), 10.41 (3H, bs, -OH)

IR(KBr lock) nucm-1:3382(OH), 1747(COO-). [0093] Synthetic example 11 Synthetic (1)3-hydroxy-4-methyl benzoic acid of 1, 2, and 10-tris (3-hydroxy-4-methyl benzoyloxy) anthracene 20.3g (0.13 mols) and benzyl chloride 50.8g (0.40 mols) It used, reaction and after treatment were performed like (1) of the synthetic example 1, obtained rough ** was *****ed from ethanol, and 15.0g of 3-benzyloxy-4-methyl benzoic acids was obtained as a white crystal. mp.159-161 degree C.

¹HNMR deltappm(DMSO-d₆):2.26 (3H, s, CH₃), 5.18 (2H, s, ArCH₂ O-), 7.27-7.43 (6H, m, benzene ring, and ring 5-H), 7.47 (1H, s, ring 2-H), 7.51 (1H, d, J= 7.7Hz, ring 6-H), 12.81 (1H, bs, COOH)

IR(KBr lock) nucm-1:1690(COOH). [0094] (2) 3-benzyloxy-4-methyl benzoic acid obtained above (1) Reaction and after treatment are performed like (2) of the synthetic example 1 using 3.0g (12.4 millimol), and it is 3-benzyloxy-4-methyl benzoic-acid chloride. 3.12g was obtained as a fine yellow crystal. mp.49-51 degree C.

IR(KBr lock) nucm-1:1741 (C=O)

[0095] (3) 3-benzyloxy-4-methyl benzoic-acid chloride obtained above (2) 2.85g (10.9 millimol), 1, 2-dihydroxy-10-anthrone Reaction and after treatment are performed like (3) of the synthetic example 1 using 0.75g (3.3 millimol). the obtained rough crystal -- column separation [-- bulking agent:WAKOGERU C-200; -- eluate: -- methylene chloride] -- carrying out -- 1, 2, and 10-tris (3-benzyloxy-4-methyl benzoyloxy) anthracene 160mg was obtained as a yellow crystal. mp.132-135 degree C.

¹HNMR deltappm(CDCl₃):2.17 (3H, s, CH₃), 2.27 (3H, s, CH₃), 2.31 (3H, s, CH₃), 5.03 (2H, s, ArCH₂ O-), 5.15 (2H, s, ArCH₂ O-), 5.24 (2H, s, ArCH₂ O-), and 7.15- 8.07 (30H, m, ring hydrogen) and 8.45 (1H, s, anthracene ring 9-H)

IR(KBr lock) nucm-1:1737 (COO-)

[0096] (4) 1, 2, 10-tris (3-benzyloxy-4-methyl benzoyloxy) anthracene which were obtained above (3) It returns like (4) of the synthetic example 1 using 150mg (0.17 millimol), after treatment is performed, and they are 1, 2, and 10-tris (3-hydroxy-4-methyl benzoyloxy) anthracene. 80mg was obtained as a white crystal. mp.251 degree C (decomposition).

¹HNMR 8.56 (1H, s, anthracene ring 9-H) deltappm(Acetone-d₆):2.22 (3H, s, CH₃), 2.25 (3H, s, CH₃), 2.27 (3H, s, CH₃), 6.95-8.26 (15H, m, ring hydrogen), 10.11 (3H, bs, OHx3)

IR(KBr lock) nucm-1:3409(OH), 1716(COO-). [0097] Synthetic example 12 Synthetic (1) methyl methacrylate of Pori (a methyl methacrylate / glycidyl methacrylate / methacrylic acid 2, 3-dihydroxy propyl) 50.1g (0.5 mols) and glycidyl methacrylate It is toluene about 28.4g (0.2 mols). It dissolves in 240ml and is this. 2 and 2'-azobis (2-methyl methyl propionate) 0.8g was added, and the churning reaction was carried out at 80 degrees C under the nitrogen air current for 7 hours. It is a methanol about reaction mixture. Pour in into 200ml and it is made to precipitate, and it separates, reduced pressure drying of the precipitated crystal is carried out, and it is Pori (a methyl methacrylate/glycidyl methacrylate). 77 g was obtained as ** in the end of white color powder. The percentage of a methyl-methacrylate unit and a glycidyl methacrylate unit of the obtained copolymer was about 5:2 from ¹HNMR measurement. Moreover, the weight average molecular weight (Mw) of the GPC measurement which made polystyrene the criterion to a copolymer is abbreviation. 35800 and number average

molecular weight (Mn) are abbreviation. It was 19200.

[0098] (2) It is a tetrahydrofuran about Pori (methyl-methacrylate/glycidyl methacrylate) 5g obtained above (1). It dissolves in 50ml at 40 degrees C, and is 1-N sulfuric acid to this. 10ml was added and the churning reaction was carried out at 40 degrees C for 1 hour. Water after cooling reaction mixture at 10 degrees C It pours in into 500ml, and it separates and rinses, reduced pressure drying of the precipitated crystal is carried out, and it is Pori (a methyl methacrylate / glycidyl methacrylate / methacrylic acid 2, 3-dihydroxy propyl). 2.5 g was obtained as ** in the end of white color powder. The methyl-methacrylate unit, glycidyl methacrylate unit, and methacrylic acid of a copolymer which were obtained The percentage of 2 and 3-dihydroxy propyl unit was about 5:1:1 from 1HNMR measurement.

Moreover, GPC measurement (polystyrene criterion) to weight average molecular weight is abbreviation. 36300 and number average molecular weight are abbreviation. It was 20200.

[0099] synthetic example 13 Synthetic sorbitol polyglycidyl ether of sorbitol polyglycidyl ether / ethylenediamine resin 9.1g and ethylenediamine 0.2g -- 1,4-dioxane it is made to dissolve in 15ml -- the churning reaction was carried out at 100 degree C for 3 hours. It is water after cooling and about reaction mixture. Vacuum concentration is carried out after 2 times washing by 150ml, and they are sorbitol polyglycidyl ether / ethylenediamine resin. 2.3g was obtained as colorless viscosity oily matter.

[0100] Synthetic example 14 Synthetic sorbitol polyglycidyl ether of sorbitol polyglycidyl ether / glutaric-acid resin 9.1g and glutaric acid 0.8g and benzyl triethyl ammoniumchloride 30mg was made to suspend and the churning reaction was carried out at 80 degrees C for 4 hours. It is a methylene chloride after cooling and to reaction mixture. Impregnation dilution of the 60ml is carried out, and it is water. After washing 3 times by 30ml, vacuum concentration is carried out, and they are sorbitol polyglycidyl ether / glutaric-acid resin. 9.4g was obtained as fine yellow viscosity oily matter.

[0101] synthetic example 15 Synthetic methyl methacrylate of Pori (a methyl methacrylate / glycidyl methacrylate / methacrylic-acid tert-butyl) 40.0g (0.4 mols) and glycidyl methacrylate 28.4g (0.2 mols) and methacrylic acid tert-butyl Reaction and after treatment are performed like (1) of the synthetic example 12 using 14.2g (0.1 mols). It separates, reduced pressure drying of the precipitated crystal is carried out, and it is Pori (a methyl methacrylate / glycidyl methacrylate / methacrylic-acid tert-butyl). 78.5 g was obtained as ** in the end of white color powder. The methyl-methacrylate unit, glycidyl methacrylate unit, and methacrylic acid of a copolymer which were obtained It was about 4:2:1 from percentage 1HNMR measurement of a tert-butyl unit. Moreover, the weight average molecular weight of the GPC measurement which made polystyrene the criterion to a copolymer is abbreviation. 35000 and number average molecular weight are abbreviation. It was 19000.

[0102] synthetic example 16 Synthetic methyl methacrylate of Pori (a methyl methacrylate / glycidyl methacrylate / methacrylic-acid 2-hydroxyethyl) 35.0g (0.35 mols) and glycidyl methacrylate 28.4g (0.2 mols) and methacrylic acid 2-hydroxyethyl Reaction and after treatment are performed like (1) of the synthetic example 12 using 13.0g (0.1 mols). It separates, reduced pressure drying of the precipitated crystal is carried out, and it is Pori (a methyl methacrylate / glycidyl methacrylate / methacrylic-acid 2-hydroxyethyl). 70.3 g was obtained as ** in the end of white color powder. The GPC measurement to which the obtained copolymer made polystyrene the criterion to weight average molecular weight is abbreviation. 35000 and number average molecular weight were about 19200.

[0103] synthetic example 17 Synthetic methyl methacrylate of Pori (a methyl methacrylate / glycidyl methacrylate / n-butyl methacrylate) 20.0g (0.2 mols) and glycidyl methacrylate 14.2g (0.1 mols) and methacrylic acid n-butyl Reaction and after treatment are performed like (1) of the synthetic example 12 using 7.1g (0.05 mols), it separates, reduced pressure drying of the precipitated crystal is carried out, and it is Pori (a methyl methacrylate / glycidyl methacrylate / methacrylic-acid n-butyl). 31.7 g was obtained as ** in the end of white color powder. The methyl-methacrylate unit, glycidyl methacrylate unit, and methacrylic acid of a copolymer which were obtained The percentage of n-butyl unit was about 4:2:1 from 1HNMR measurement. Moreover, GPC measurement (polystyrene criterion) to weight average molecular weight is abbreviation. 35000 and number average molecular weight are abbreviation. It was 19200.

[0104] Synthetic example 18 Synthetic (1)9-anthracene methanol of Pori (a methyl methacrylate /

glycidyl methacrylate / methacrylic-acid 9-anthracene methyl) It is triethylamine about 50g (0.24 mols). 50.6g (0.5 mols) and benzene It is made to suspend in 750ml and is methacrylic-acid chloride below 10 degrees C to this. The 52.3g (0.5 mols) benzene (50ml) solution was dropped, and the churning reaction was carried out at 20 degrees C for 1 hour. It is ethyl acetate after overnight neglect and about reaction mixture at a room temperature. 150ml and water It pours in into 800ml and is 1.4% sodium-carbonate water solution about an organic layer. They are 1 time and water at 700ml. Vacuum concentration was carried out after washing 4 times by 1000ml. It crystalizes from a cyclohexane, and it separates, reduced pressure drying of the residue oily matter is carried out, and it is a methacrylic acid. 9-anthracene methyl 74.0g was obtained as a yellow crystal. mp.83-84 degree C.

¹HNMR deltappm(CDCl₃):1.90 (3H, s, CH₃), 5.48 (1H, s, and C=CH₂), 6.04 (1H, s, C=CH₂) and 6.19 (2H, s, ArCH₂ O-), and 7.43- 8.39 (8H, m, anthracene ring hydrogen) and 8.46 (1H, s, anthracene ring 10-H)

IR(KBr lock) nucm-1:1722 (COO-)

[0105] (2) Methyl methacrylate 20.0g (0.20 mols) and glycidyl methacrylate Methacrylic acid obtained by 14.2g (0.10 mols) and the above (1) 9-anthracene methyl Reaction and after treatment are performed like (1) of the synthetic example 12 using 8.3g (0.03 mols), it separates, reduced pressure drying of the precipitated crystal is carried out, and it is Pori (a methyl methacrylate / glycidyl methacrylate / methacrylic-acid 9-anthracene methyl). 30.8 g was obtained as ** in the end of fine yellow color powder. The methyl-methacrylate unit, glycidyl methacrylate unit, and methacrylic acid of a copolymer which were obtained The percentage of 9-anthracene methyl unit was about 20:10:3 from ¹HNMR measurement. Moreover, GPC measurement (polystyrene criterion) to weight average molecular weight is abbreviation. 37500 and number average molecular weight are abbreviation. It was 19000.

[0106] Synthetic example 19 Synthetic methyl acrylate of Pori (a methyl acrylate/glycidyl methacrylate) 21.5g (0.25 mols) and glycidyl methacrylate Reaction and after treatment are performed like (1) of the synthetic example 12 using 14.2g (0.10 mols), it separates, reduced pressure drying of the precipitated crystal is carried out, and it is Pori (a methyl acrylate/glycidyl methacrylate). 21.0 g was obtained as colorless viscosity oily matter. The obtained percentage of the methyl-acrylate unit of a copolymer and a glycidyl methacrylate unit was about 5:2. Moreover, GPC measurement (polystyrene criterion) to weight average molecular weight is abbreviation. 35000 and number average molecular weight are abbreviation. It was 18000.

[0107] The far-ultraviolet optical absorption ingredient which consists of the presentation of the example 1 following was prepared.

Pori () [a methyl methacrylate / glycidyl methacrylate /] [methacrylic-acid] 2 and 3-dihydroxy propyl (resin of the synthetic example 12) 4.0g 2, 6, 9-tris (4-hydroxy benzoxy) anthracene (Compound of the synthetic example 1) 1.0g Tetrahydrofurfuryl alcohol 45.0g Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate revolution spreading of the constituent of the 50.0g above is carried out on a substrate (quartz wafer) -- for 200 degree C and 90 seconds, with the hot plate and the far-ultraviolet optical absorption ingredient film of 100nm thickness was obtained. Subsequently, UV measurement of this ingredient film was performed. This UV spectrum is shown in drawing 1 . The result of drawing 1 R> 1 shows that this ingredient film has absorption near 250nm. Moreover, it was checked that this ingredient film was not eluted in an acetone at all, but was carrying out crosslinking reaction to it.

[0108] The far-ultraviolet optical absorption ingredient which consists of the presentation of the example 2 following was adjusted.

Pori () [a methyl methacrylate / glycidyl methacrylate /] [methacrylic-acid] 2 and 3-dihydroxy propyl (resin of the synthetic example 12) 4.0g 1, 2, 10-tris (4-hydroxybenzene sulfonyloxy) anthracene (Compound of the synthetic example 6) 1.0g Tetrahydrofurfuryl alcohol 45.0g Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate Revolution spreading of the constituent of the 50.0g above was carried out on the substrate (quartz wafer), and for 180 degrees C and 90 seconds, with the hot plate and the far-ultraviolet optical absorption ingredient film of the thickness of 100 nm was obtained. Subsequently, UV measurement of this ingredient film was performed. This UV spectrum is shown in drawing 2 . The result of drawing 2 R> 2 shows that this ingredient film has absorption near 250nm. Moreover, it was

checked that this ingredient film was not eluted in an acetone at all, but was carrying out crosslinking reaction to it.

[0109] The chemistry magnification mold POJIREJISUTO ingredient which consists of the presentation of the example 3 following was prepared.

Pori [p-(1-ethoxy ethoxy) styrene / p-hydroxystyrene] 2.50g 2-cyclohexyl carbonyl-2-(p-tosyl) propane 0.13g Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate Pattern formation in the high reflective substrate which has a level difference using the resist ingredient which changes from the above-mentioned presentation to the above-mentioned example 1 as a chemistry magnification mold POJIREJISUTO ingredient using the constituent of a publication as a 7.37g far-ultraviolet optical absorption ingredient was performed. A result is explained using drawing 3 .

[0110] revolution spreading of the far-ultraviolet optical absorption ingredient 2 which consists of the presentation indicated by the example 1 on the aluminum level difference substrate 1 of the high reflection factor which obtained by performing photolithography, etching, and aluminum sputtering to a silicon substrate is carried out -- for 200 degree C and 90 seconds, with the hot plate and the far-ultraviolet optical absorption ingredient film of 100 nm was obtained (drawing 3 a). Subsequently, revolution spreading of the chemistry magnification mold POJIREJISUTO ingredient 3 which consists of the above-mentioned presentation on this absorption ingredient film is carried out, and prebake is carried out with a hot plate for 90 degrees C and 90 seconds. The resist ingredient film of 1.0-micrometer thickness was obtained (drawing 3 b). Next, the excimer laser light 4 of KrF of 248.4 nm was selectively exposed through the mask 5 (drawing 3 c). and -- For 100 degrees C and 90 seconds, by developing negatives for 60 seconds with an alkali developer (2.38% tetramethylammonium hydroxide water solution) after postbake with a hot plate, dissolution clearance only of the exposure section of the resist ingredient 3 was carried out, and positive type pattern 3a was obtained (drawing 3 d). the obtained positive type pattern -- 0.25-micrometer line -- and -- The tooth space was resolved and the pattern configuration was also fitness (rectangle). Moreover, the light exposure at this time was about 30 mJ/cm². Then, the far-ultraviolet optical absorption ingredient film 2 and the aluminum substrate 1 which are applied to this invention by using pattern 3a as a mask were etched one by one by oxygen gas and chlorine-based gas (drawing 3 e). Dimension fluctuation with resist pattern 3a did not arise at all, but formed etching pattern 1a was a good pattern.

[0111] The far-ultraviolet optical absorption ingredient which consists of each presentation of an example 4 - the 25 following tables 1-7 was prepared.

[0112]

[A table 1]

表 1

実施例 4	ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／ メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル） 4.0 g 1,2,10-トリス（4-ヒドロキシベンゼンスルホニルオキシ） アントラセン 1.0 g テトラヒドロフルフリルアルコール 45.0 g プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 50.0 g
実施例 5	ソルビトールポリグリシジルエーテル／エチレンジアミン樹脂 （合成例13の樹脂） 3.0 g ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／ メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル） 1.0 g 1,5,9-トリス（4-ヒドロキシベンゼンスルホニルオキシ） アントラセン（合成例7の化合物） 1.0 g テトラヒドロフルフリルアルコール 45.0 g プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 50.0 g
実施例 6	ソルビトールポリグリシジルエーテル／エチレンジアミン樹脂 3.0 g ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／ メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル） 1.0 g 1,5,9-トリス（4-ヒドロキシベンゾイルオキシ） アントラセン（合成例3の化合物） 1.0 g テトラヒドロフルフリルアルコール 45.0 g プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 50.0 g

[0113]

[A table 2]

表 2

実施例 7	ソルビトールポリグリシジルエーテル／エチレンジアミン樹脂	3.0 g
	ポリ (メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／ メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル)	1.0 g
	2,6-ビス (4-ヒドロキシベンゾイルオキシ) アントラセン (合成例 2 の化合物)	2.0 g
	ジエチレングリコールジメチルエーテル	94.0 g
実施例 8	ソルビトールポリグリシジルエーテル／エチレンジアミン樹脂	3.0 g
	ポリ (メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／ メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル)	1.0 g
	2,6,9-トリス (4-ヒドロキシベンゼンスルホニルオキシ) アントラセン (合成例 8 の化合物)	2.0 g
	ジエチレングリコールジメチルエーテル	94.0 g
実施例 9	ソルビトールポリグリシジルエーテル／グルタル酸樹脂 (合成例 14 の樹脂)	3.0 g
	ポリ (メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／ メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル)	1.0 g
	1,5,9-トリス (4-ヒドロキシベンゾイルオキシ) アントラセン	1.0 g
	テトラヒドロフルフリルアルコール	45.0 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	50.0 g

[0114]

[A table 3]

表 3

実施例 10	ソルビトールポリグリシジルエーテル／グルタル酸樹脂	3.0 g
	ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／ メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル）	1.0 g
	1,2,10-トリス（4-ヒドロキシベンゼンスルホニルオキシ） アントラセン	1.0 g
	テトラヒドロフルフリルアルコール	45.0 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	50.0 g
実施例 11	ソルビトールポリグリシジルエーテル／グルタル酸樹脂	3.0 g
	ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／ メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル）	1.0 g
	2,6,9-トリス（4-ヒドロキシ-3-メトキシベンゾイルオキシ） アントラセン（合成例5の化合物）	1.0 g
	テトラヒドロフルフリルアルコール	45.0 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	50.0 g

[0115]

[A table 4]

表 4

実施例 12	ポリ (メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/ メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル) 1,5,9-トリス (4-ヒドロキシベンゼンスルホニルオキシ) アントラセン テトラヒドロフルフリルアルコール プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	5.5 g 1.5 g 43.0 g 50.0 g
実施例 13	ポリ (メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/ メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル) 1,2,10-トリス (4-ヒドロキシベンゾイルオキシ) アントラセン (合成例4の化合物) プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	5.5 g 1.5 g 93.0 g
実施例 14	ポリ (メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル) (合成例12の(1)の樹脂) 1,2,10-トリス (4-ヒドロキシベンゼンスルホニルオキシ) アントラセン テトラヒドロフルフリルアルコール プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	4.0 g 1.2 g 44.8 g 50.0 g
実施例 15	ポリ (メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル) 1,2,10-トリス (4-ヒドロキシベンゾイルオキシ) アントラセン プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 乳酸エチル	4.0 g 2.0 g 75.0 g 19.0 g

[0116]

[A table 5]

表 5

実施例 16	ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／ メタクリル酸 tert-ブチル）（合成例15の樹脂） 4.5 g 1,2,10-トリス（4-ヒドロキシベンゼンスルホニルオキシ） アントラセン 1.2 g 9-アントラセンメタノール 0.3 g プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 60.0 g 乳酸エチル 34.0 g
実施例 17	ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／ メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル）（合成例16の樹脂） 4.0 g 1,5,9-トリス（4-ヒドロキシベンゼンスルホニルオキシ） アントラセン 1.2 g 9-（2-メトキシエトキシ）メチルアントラセン 0.3 g プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 50.0 g 乳酸エチル 44.5 g
実施例 18	ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／ メタクリル酸 n-ブチル）（合成例17の樹脂） 4.0 g 2,6,9-トリス（3,4-ジヒドロキシベンゾイルオキシ） アントラセン（合成例9の化合物） 2.0 g プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 75.0 g 乳酸エチル 19.0 g

[0117]

[A table 6]

実施例 19	ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／ メタクリル酸 tert-ブチル） 1, 2, 10-トリス（3-クロル-4-ヒドロキシベンゾイルオキシ） アントラセン（合成例10の化合物） 3-メトキシプロピオン酸メチル プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	4.0 g 2.0 g 15.0 g 79.0 g
実施例 20	ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル） 1, 2, 10-トリス（4-ヒドロキシベンゾイルオキシ）アントラセン 1, 2, 10-トリアセトキシアントラセン プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 乳酸エチル	4.0 g 2.0 g 0.3 g 78.7 g 15.0 g
実施例 21	ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／ メタクリル酸 2, 3-ジヒドロキシプロピル） 1, 2, 10-トリス（3-ヒドロキシ-4-メチルベンゾイルオキシ） アントラセン（合成例11の化合物） 乳酸エチル	4.0 g 2.0 g 94.0 g
実施例 22	ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／ メタクリル酸 9-アントラセンメチル） （合成例18の樹脂） 1, 2, 10-トリス（4-ヒドロキシベンゾイルオキシ） アントラセン プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 乳酸エチル	4.5 g 2.0 g 79.0 g 14.5 g

[A table 7]

表7

実施例 23	ポリ (メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/ メタクリル酸 n-ブチル)	4.0 g
	2,6,9-トリス (4-ヒドロキシ-3-メトキシベンゾイルオキシ) アントラセン	2.0 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	79.0 g
	乳酸エチル	15.0 g
実施例 24	ポリ (メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/ メタクリル酸 tert-ブチル)	4.5 g
	2,6-ビス (4-ヒドロキシベンゾイルオキシ) -9-メトキシ アントラセン (合成例12の化合物)	2.0 g
	1,5,9-トリアセトキシアントラセン	0.3 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	73.2 g
	酢酸ブチル	20.0 g
実施例 25	ポリ (アクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル) (合成例19の樹脂)	4.0 g
	1,5,9-トリス (4-ヒドロキシベンゾイルオキシ) アントラセン	2.0 g
	テトラヒドロフルフリルアルコール	40.0 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	54.0 g

[0119] Using each far-ultraviolet optical absorption ingredient which changes from the presentation of a publication to the above-mentioned tables 1-7, the absorption ingredient film was formed like the example 3, respectively, and pattern formation was carried out to the example 3 like the example 3 using the chemistry magnification mold POJIREJISUTO ingredient of a publication, respectively on this film. The result is shown in the following table 8 and a table 9.

[0120]

[A table 8]

表 8

実施例	架橋条件	露光量	0.25 μm パターン	ハレーション
4	180℃/90秒	30mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
5	220℃/90秒	28mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
6	220℃/90秒	30mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
7	220℃/90秒	28mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
8	220℃/90秒	28mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
9	220℃/90秒	28mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
10	220℃/90秒	28mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
11	220℃/90秒	28mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
12	180℃/90秒	28mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
13	200℃/90秒	30mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
14	180℃/90秒	28mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
15	200℃/90秒	30mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり

[0121]

[A table 9]

表 9

実施例	架橋条件	露光量	0.25 μ mパターン	ハレーション
16	180℃/90秒	28mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
17	180℃/90秒	30mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
18	200℃/90秒	28mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
19	200℃/90秒	28mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
20	200℃/90秒	28mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
21	200℃/90秒	30mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
22	200℃/90秒	28mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
23	200℃/90秒	30mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
24	200℃/90秒	28mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
25	200℃/90秒	30mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり

[0122] In addition, no ingredient film of examples 4-25 was eluted at all in the acetone, but it was admitted that crosslinking reaction advanced.

[0123] Pattern formation was performed like the example 3 on the aluminum substrate which has a level difference in an example 3 using the chemistry magnification mold POJIREJISUTO ingredient which consists of the presentation of a publication, without using the far-ultraviolet optical absorption ingredient concerning example of comparison 1 this invention. Consequently, it was the defect pattern which is shown in drawing 4 a and with which pattern 3b was influenced by the echo like. Then, although substrate substrate etching was tried, it was the defect pattern from which big dimension fluctuation produced etching pattern 1b compared with the original resist pattern width of face according to the defect of a resist pattern (drawing 4 b).

[0124] The ingredient containing the far-ultraviolet optical absorption agent which consists of each presentation of the example 2 of a comparison - the 5 following table 10 was prepared.

[0125]

[A table 10]

表 10

比較例 2	ポリ (メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/ メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル) テトラヒドロフルフリルアルコール プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	4.0 g 45.0 g 50.0 g
比較例 3	ソルビトールポリグリシジルエーテル/エチレンジアミン樹脂 ポリ (メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/ メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル) ジエチレングリコールジメチルエーテル	3.0 g 1.0 g 94.0 g
比較例 4	ポリ (メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル) 1,2,10-トリアセトキシアントラセン プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 乳酸エチル	4.0 g 0.3 g 78.7 g 15.0 g
比較例 5	ポリ (メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/ メタクリル酸 tert-ブチル) 9-アントラセンメタノール プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 乳酸エチル	4.5 g 0.3 g 60.0 g 34.0 g

[0126] Using the ingredient which changes from the presentation of a publication to the above-mentioned table 10, the ingredient film was formed instead of the far-ultraviolet optical absorption ingredient concerning this invention like the example 3, respectively, and pattern formation was performed to it like the example 3 using the chemistry magnification mold POJIREJISUTO ingredient which consists of the presentation of a publication on this film at an example 3, respectively.

Consequently, since all were mixed with a resist ingredient in the interface section, the pattern configuration was very poor to the appearance shown by drawing 5.

[0127] There is no effectiveness in a resinous principle or this only by adding a far-ultraviolet optical absorption agent, and it was checked that the far-ultraviolet optical absorption agent concerning this invention in which crosslinking reaction is possible is an indispensable component.

[0128] The film ingredient which consists of the example of comparison 6 following presentation was prepared.

Pori () [a methyl methacrylate / glycidyl methacrylate /] [methacrylic-acid] 2, 3-dihydroxy propyl [Resin of the synthetic example 12] 4.0g 1, 8, 9-tris (4-hydroxy benzoyloxy) anthracene 1.0g Tetrahydrofurfuryl alcohol 45.0g Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate Revolution spreading of the constituent of the 50.0g above is carried out on a substrate (quartz wafer), and it carries out ** -KU with a hot plate for 200 degrees C and 90 seconds. The ingredient film of the thickness of 100 nm was obtained. Subsequently, when this ingredient film was made immersed in an acetone, it was eluted easily. Thus, when 1, 8, and 9-tris (4-hydroxy benzoyloxy) anthracene was used, crosslinking reaction did not progress but it turned out that the far-ultraviolet-rays absorption ingredient film (antireflection film) using crosslinking reaction cannot use it.

[0129]

[Effect of the Invention] The far-ultraviolet optical absorption ingredient concerning this invention so

that clearly from having stated above Far-ultraviolet light (below 300 nm) and KrF excimer laser light (248.4 nm), As an under coat ingredient of resist ingredients for exposure, such as ArF excimer laser light (193 nm) Aluminum, aluminum silicon, aluminum silicon copper, When it uses for high reflective substrates and level difference substrates, such as polish recon, copper, or silver, the good pattern configuration of a quarter micron is acquired without generating notching and halation which pose problems, such as an open circuit, with substrates, such as this, maintaining high definition ability and high sensitivity. Therefore, this invention has the overly big value for formation of a detailed pattern in semiconductor industry etc.

[0130]

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-316268

(43) 公開日 平成7年(1995)12月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/62	N J F			
59/40	N L E			
G 0 3 F 7/004	5 0 6			
7/11	5 0 2			

H 0 1 L 21/ 30 5 7 4

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-188802	(71) 出願人	000252300 和光純薬工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町3丁目1番2号
(22) 出願日	平成6年(1994)7月19日	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(31) 優先権主張番号	特願平5-200417	(72) 発明者	浦野 文良 埼玉県川越市大字的場1633 和光純薬工業株式会社東京研究所内
(32) 優先日	平5(1993)7月20日	(72) 発明者	大野 桂二 埼玉県川越市大字的場1633 和光純薬工業株式会社東京研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 平井 順二
(31) 優先権主張番号	特願平6-87770		
(32) 優先日	平6(1994)4月1日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 遠紫外光吸収材料及びこれを用いたパターン形成方法

(57) 【要約】

【目的】 K r F エキシマレーザ光等の遠紫外光リソグラフィを利用してレジストパターンを形成する際に、半導体基板からの反射による膜内多重反射の影響を防止する目的で使用する、半導体基板の表面に量産化対応が可能な反射防止膜を形成し得る新規な遠紫外光吸収材料とこの材料を用いるパターン形成方法の提供。

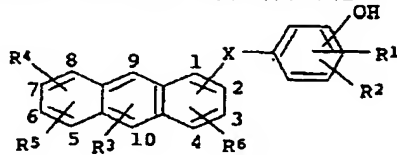
【構成】 分子中にグリシジル基を1以上有する化合物1種以上と、フェノール性水酸基のp-位、又はm-位に-O-S O₂-、-O-C O-又は-C O-を導入したヒドロキシフェニル基を1分子中に2個以上有するアントラセン誘導体1種以上と、これ等を溶解可能な溶剤と、から成る遠紫外光吸収材料及びこれを用いたパターン形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 分子中にグリシジル基を 1 以上有する化*

* 化合物 1 種以上と、下記一般式〔1〕

【化 1】



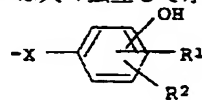
〔1〕

〔式中、Xは $-O-SO_2-$ 、 $-O-CO-$ 又は $-CO-$ を表わし、 R^1 及び R^2 は夫々独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子又は水酸基を表わし、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は夫々独立して水素原子、ア

※ルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子又は下記一般式

〔2〕

【化 2】



〔2〕

〔式中、 R^1 、 R^2 及びXは前記と同じ。〕で示される基を表わす（但し、 $R^3 \sim R^6$ の内、少なくとも一つは一般式〔2〕で示される基を表わす。又、一般式〔2〕で示される基が同時にアントラセン環の 1 位、8 位及び 9 位に導入された化合物は除く。）。〕で示されるアントラセン誘導体 1 種以上と、これ等を溶解可能な溶剤と、から成る遠紫外光吸収材料。

【請求項 2】 一般式〔1〕で示される化合物のXが $-O-CO-$ である請求項 1 に記載の遠紫外光吸収材料。

【請求項 3】 一般式〔1〕で示される化合物のXが $-O-SO_2-$ である請求項 1 に記載の遠紫外光吸収材料。

【請求項 4】 一般式〔1〕及び一般式〔II〕に於て、1 以上のフェノール性水酸基がXに対してp-位及び／又はm-位にある、請求項 1 に記載の遠紫外光吸収材料。

【請求項 5】 (i) 半導体基板上に請求項 1 に記載の遠紫外光吸収材料を塗布した後、加熱架橋反応させて成膜する工程と、(ii) (i) で得られた遠紫外光吸収材料膜の上にレジスト材料を塗布した後、ベークしてレジスト材料膜を形成する工程と、(iii) マスクを介してKrFエキシマレーザ光又は遠紫外光を露光した後加熱処理する工程と、(iv) アルカリ現像液で現像する工程と、から成るパターン形成方法。

【0001】

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用発明】本発明は半導体素子等の製造に於けるレジストパターン形成方法に関するものであり、特に遠紫外光を用いるリソグラフィにより、半導体等基板上にレジストパターンを形成する際に基板からの反射光の影響を抑制する目的で使用される遠紫外光吸収材料及びこれを用いたパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体デバイスの高密度集積化に伴い、微細加工、中でもフォトリソグラフィに用いられ

る露光装置のエネルギー源は益々、短波長化し、今では遠紫外光（300nm以下）、KrFエキシマレーザ光（248.4nm）、ArFエキシマレーザ光（193nm）、電子線、軟X線が検討されている。これ等エネルギー源の使用に対してはレジスト材料の高感度化、高解像性が要求され、その目的で露光により発生した酸を媒体とする化学増幅型のレジスト材料が提案された〔H. Ito 等, Polym. Eng. Sci., 23 巻, 1012頁（1983年）〕。その後、化学増幅型レジスト材料については検討が進み、多くの報告が出され、現在では0.25~0.30 μ mの解像性能を持つレジスト材料が報告される迄になった。一般的に化学増幅型レジスト材料を平坦なシリコン基板上に使用した場合、断面形状が矩形の、良好なレジストパターンが得られている。しかしながら、化学増幅型レジスト材料に多く用いられているベース樹脂であるポリ（ヒドロキシステレン）はKrFエキシマレーザ光等の遠紫外光に対して透過性が高い為、下地半導体基板からのエキシマレーザ光等の遠紫外光の反射による膜内多重反射の影響を強く受ける。この膜内多重反射の影響に起因してレジストの膜厚変動により、レジストパターン寸法が大きく変化する。特に半導体基板に段差がある場合やアルミニウム基板の様な高反射基板の場合、レジストの膜厚が大きく変化し、又、膜内多重反射が大きくなる為にレジストパターンの寸法が著しく変動したり、断線するといった問題がある。

【0003】この為、膜内多重反射の影響を抑止する目的で有機系の反射防止膜を使用する方法がある。有機系の反射防止膜は、一般にレジストを塗布する前に半導体基板上にノボラック樹脂-ナフトキノンジアジド系レジストを回転塗布し、これを高温加熱する事により得られる。

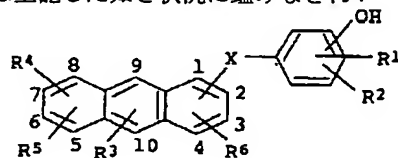
【0004】しかし、この方法ではノボラック樹脂-ナフトキノンジアジド系レジストの光吸収性が不十分で反射防止膜効果を提供出来ないという問題がある。又、最

近の報告としては例えば、特開平5-47656号公報等に開示されている有機シラン系化合物を使用した方法がある。

【0005】しかしながら、これ等反射防止膜材料として有機シラン化合物を使用する方法はアッシングで酸化ケイ素を生じ、完全には除去出来ないという問題を有している。又、特開昭62-264051号公報及び特開昭59-93448号公報等に開示されているポリアミドやポリイミド系のポリマーやスルホン系のポリマーを反射防止膜に使用した場合には、レジストとの界面部で混合が起こったり、酸性雰囲気や塩基性雰囲気の為、パターンの掘引きやパターンのアンダーカットが生じる等形状不良の問題がある。

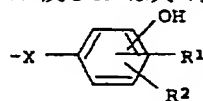
【0006】

【発明の目的】本発明は上記した如き状況に鑑みなされ*



(1)

【0009】〔式中、Xは-O-SO₂-、-O-CO-又は-CO-を表わし、R¹及びR²は夫々独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子又は水酸基を表わし、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は夫々独立して※



(2)

【0011】(式中、R¹、R²及びXは前記と同じ。)で示される基を表わす(但し、R³~R⁶の内、少なくとも一つは一般式〔2〕で示される基を表わす。又、一般式〔2〕で示される基が同時にアントラセン環の1位、8位及び9位に導入された化合物は除く。)で示されるアントラセン誘導体1種以上と、これ等を溶解可能な溶剤と、から成る遠紫外光吸収材料。

【0012】(2)(i)半導体基板上に上記(1)に記載の遠紫外光吸収材料を塗布した後、加熱架橋反応させて成膜する工程と、(ii)(i)で得られた遠紫外光吸収材料膜の上にレジスト材料を塗布した後、ベークしてレジスト材料膜を形成する工程と、(iii)マスクを介してKrFエキシマレーザ光又は遠紫外光を露光した後加熱処理する工程と、(iv)アルカリ現像液で現像する工程と、から成るパターン形成方法。』

【0013】即ち、本発明者らはKrFエキシマレーザ光等の遠紫外光リソグラフィによりレジストパターンを形成する際に生じる、光の短波長化及びベース樹脂の高い光透過性に起因したレジスト膜内の多重反射を防止する目的で半導体基板表面に形成させる反射防止膜材料につき鋭意研究を重ねた結果、回転塗布による成膜制御性

* たもので、KrFエキシマレーザ光、ArFエキシマレーザ光等の遠紫外光リソグラフィを利用してレジストパターンを形成する際に、半導体基板からの反射による膜内多重反射の影響を防止する目的で使用する、半導体基板の表面に量産化対応が可能な反射防止膜を形成し得る新規な遠紫外光吸収材料と、この材料を用いるパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0007】

【発明の構成】上記目的を達成するため本発明は下記の構成から成る。

『(1)分子中にグリシジル基を1以上有する化合物1種以上と、下記一般式〔1〕

【0008】

〔化3〕

※ 水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子又は下記一般式〔2〕

【0010】

〔化4〕

30 に優れ、耐熱性に優れ、レジスト材料との界面部でレジスト材料と混ざり合わず、且つ300nm以下、特に248nm付近に強い吸収を有する等の条件を全て満足出来る本発明の遠紫外光吸収材料を見出し、本発明を完成させるに至った。

【0014】本発明に係る反射防止膜材料の構成成分としては、遠紫外光を吸収する事他、反射防止膜の耐熱性に寄与し、且つこの膜上に塗布するレジスト材料と界面部で混ざり合わない性質を付与出来る性質を持ち合わせる事が必要条件である。本発明者等は、これ等の条件を満足させる化合物として、グリシジル基を有する樹脂と加熱する事により架橋反応可能なフェノール性水酸基を1分子中に2個以上有し、且つ220~300nm付近に強い吸収を有するアントラセン骨格を分子中に有する一連の化合物に着目、更に前記熱架橋反応をより容易にさせる為、フェノール性水酸基のp-位、又はm-位にカルボニル基、カルボキシル基又はスルホン基等の電子吸引基を導入させた上記一般式〔1〕で示される化合物に到達した。

【0015】尚、一般式〔1〕に於て、一般式〔2〕で示される基がアントラセン環の1位、8位及び9位に同

時に導入された化合物の場合には、グリシジル基を分子内に有する樹脂との架橋反応が進み難いため、所望の反射防止膜を形成し得ない。

【0016】一方、一般式〔1〕に於て、1以上のフェノール性水酸基がXに対してp-位及び/又はm-位にある場合には、グリシジル基を分子内に有する樹脂との架橋反応が著しく促進され、好ましい反射防止膜を得ることができる。

【0017】一般式〔1〕で示される化合物は例えば下記a)、b)又はc)等の方法により容易に合成し得

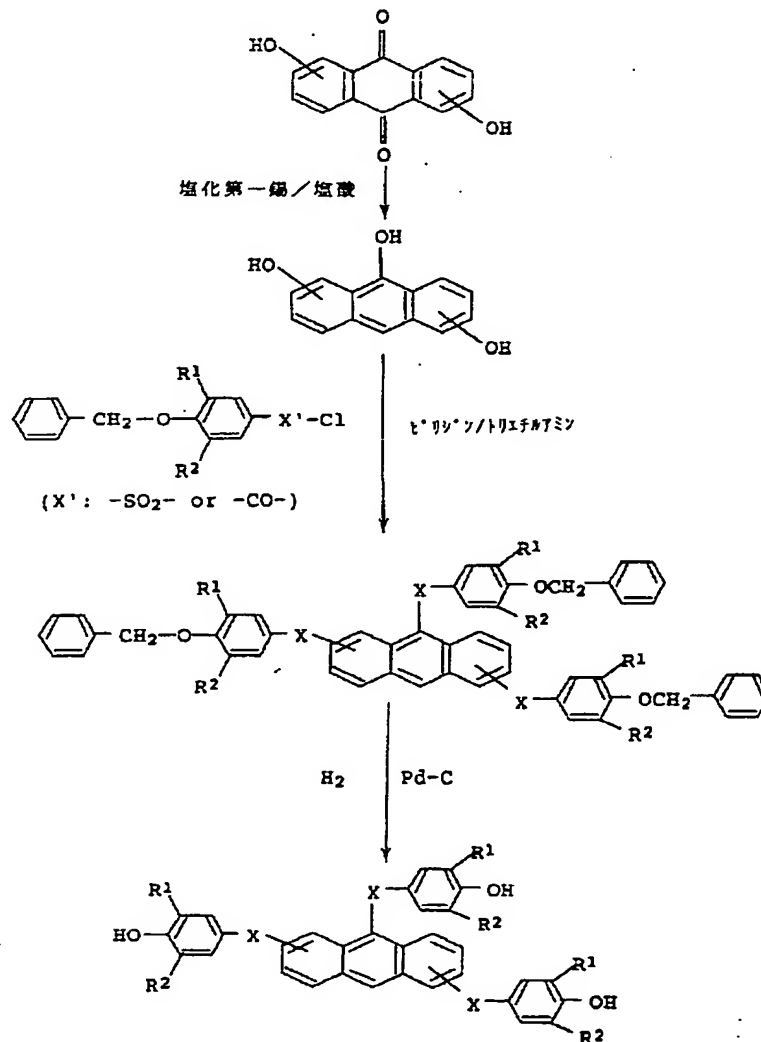
＊る。

a) 方法-1

一般式〔1〕に於て、 R^3 が一般式〔2〕で示される基であり、 R^4 、 R^5 及び R^6 が水素原子、アルキル基、ハロゲン原子又は一般式〔2〕で示される基であり、Xがカルボニルオキシ基又はスルホニルオキシ基である化合物の場合は、例えば下記反応スキーム1に従って容易に合成し得る。

【0018】

【式1】



【0019】即ち、先ず水酸基を1以上有するアントラキノン誘導体を5~20倍容量の酢酸又はプロピオン酸等に溶解させ、これに過剰の濃塩酸及び塩化第一錫を加えて10~120℃で還元反応させればアントラセントリオール誘導体が容易に得られる。

【0020】次に、得られたアントラセントリオール誘導体をこれに対して2倍モル以上（スキーム1の例示で

は3モル）のp-ベンジルオキシ安息香酸クロライド又はp-ベンジルオキシベンゼンスルホニルクロライド等と、2倍モル以上（スキーム1の例示では3モル）の塩基（例えば、トリエチルアミン、ピペリジン、NaOH、KOH、NaH等）の存在下、1~20倍容量の適当な有機溶剤（例えば、ピリジン、塩化メチレン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフラン等）中、0~150

℃で30分～20時間攪拌反応させれば水酸基が保護された（スキーム1の例示ではベンジル基で保護されている）目的化合物が得られる。

【0021】次いで、これを1～20倍容量の適当な有機溶剤（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、クロロホルム等）中、例えば、ラネーニッケル、パラジウム炭素等の触媒存在下、常圧～50kg/cm²（水素初圧）、0～50℃で1～10時間水素添加反応させれば、目的とする一般式〔1〕で示される化合物が容易に*10（反応スキーム2）

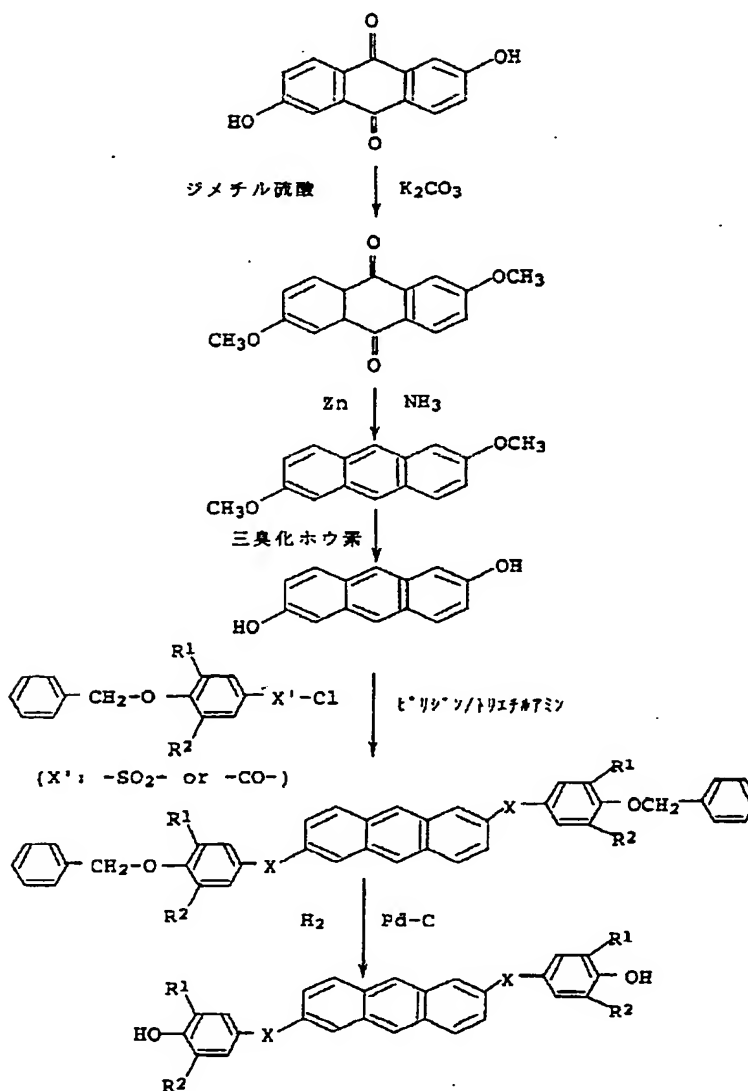
*得られる。

【0022】b) 方法-2

一般式〔1〕に於て、R³が水素原子であり、R⁴又はR⁶が一般式〔2〕で示される基であり、R⁶又はR⁴、及びR⁵が水素原子、アルキル基又はハロゲン原子であり、Xがカルボニルオキシ基又はスルホニルオキシ基である化合物の場合は、例えば下記反応スキーム2に従って合成する事が出来る。

【0023】

【式2】



【0024】即ち、先ず水酸基を2個有するアントラキノ誘導体、例えば2,6-ジヒドロキシアントラキノンが無水炭酸カリウム等脱酸剤の存在下、例えばジメチル硫酸等のアルキル化剤と反応させて水酸基を保護した後、亜鉛/アンモニア水で還元すれば、2,6-位の水酸基が保護された、例えば2,6-ジメトキシアントラセンが得られ

る。次いでこの水酸基の保護基を例えば三臭化ホウ素等と反応させることにより脱離させて2,6-ジヒドロキシアントラセンとする。以下、上記a)の方法に於けるエステル化工程以降の操作法に準じて、p-ベンジルオキシ安息香酸クロライド又はp-ベンジルオキシベンゼンスルホンクロライド等でエステル化し、更に水素添加反応に

より水酸基の保護基（ベンジル基）を外せば目的とする一般式〔1〕で示される化合物が容易に得られる。

【0025】c) 方法-3

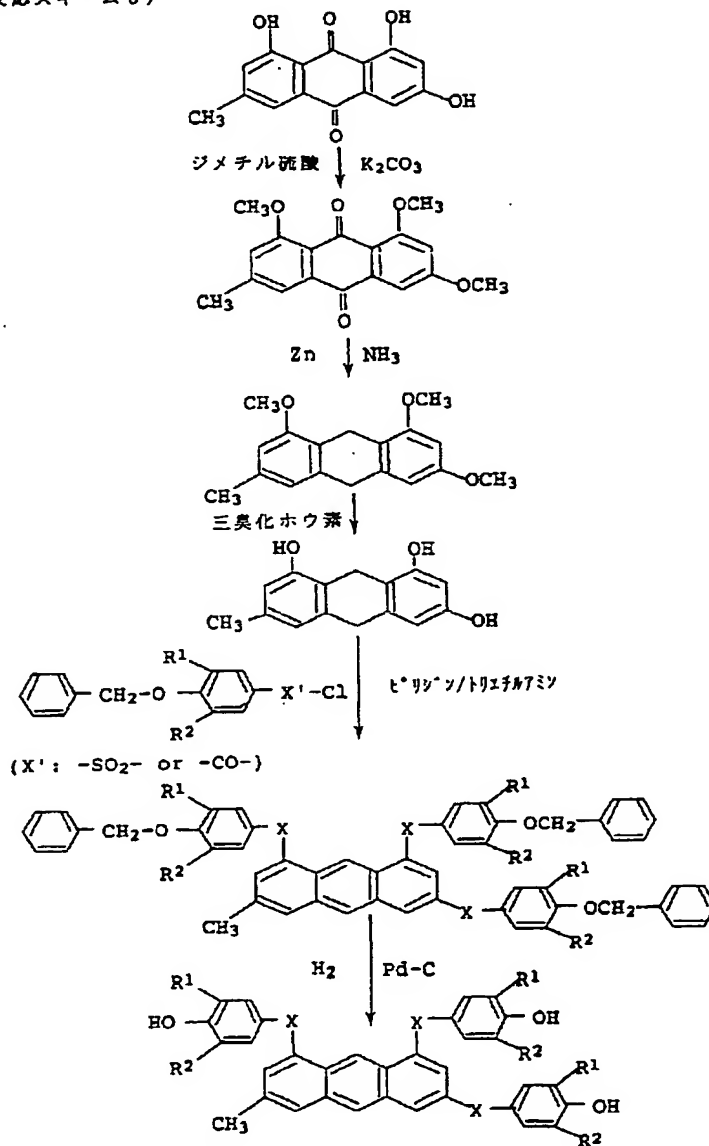
一般式〔1〕に於て、 R^3 が水素原子であり、 R^4 及び R^6 が一般式〔2〕で示される基であり、 R^5 が水素原子、アルキル基、ハロゲン原子又は一般式〔2〕で示される*

（反応スキーム 9）

*基であり、Xがカルボニルオキシ基又はスルホニルオキシ基である化合物の場合は、例えば下記反応スキーム3に従って合成する事が出来る。

【0026】

【式3】



【0027】即ち、先ず水酸基を3以上有するアントラキノン誘導体、例えば6-メチル-1,3,8-トリヒドロキシアントラキノンを用いて、上記b)の方法の操作法に準じて水酸基をアルキルエーテル化した後、亜鉛/アンモニア水で還元すれば1,3,8-位の水酸基が保護された、例えば6-メチル-1,3,8-トリメトキシアントラセンが得られる。次いでこの水酸基の保護基を例えば三臭化ホウ素等と反応させる事により脱離させて6-メチル-1,3,8-トリヒドロキシアントラセンとする。これを更にp-ベンジルオキシ安息香酸クロライド又はp-ベンジルオキシベン

ゼンスルホニルクロライド等でエステル化した後、接触還元等により水酸基の保護基（ベンジル基）を脱離させれば目的とする一般式〔1〕で示される化合物が容易に得られる。

【0028】一般式〔1〕で示される化合物（以下、本発明に係る架橋剤と呼称することもある。）の具体例としては、例えば2,6,9-トリス（4-ヒドロキシベンゾイルオキシ）アントラセン、2,6,9-トリス（3,4-ジヒドロキシベンゾイルオキシ）アントラセン、2,6,9-トリス（3-ヒドロキシベンゾイルオキシ）アントラセン、2,6,9-ト

10

30

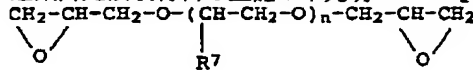
40

50

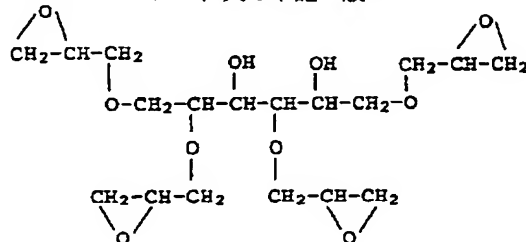
13

ゾイル) アントラセン、2,6-ビス (4-ヒドロキシベンゾイルオキシ) -9- (4-ヒドロキシベンゼンスルホニル) アントラセン、1,2-ビス (4-ヒドロキシベンゼンスルホニルオキシ) アントラセン、1,8-ビス (4-ヒドロキシ-3-メトキシベンゼンスルホニルオキシ) アントラセン、1,4-ビス (4-ヒドロキシベンゼンスルホニルオキシ) アントラセン等が挙げられるがこれ等に限定されるものではない。

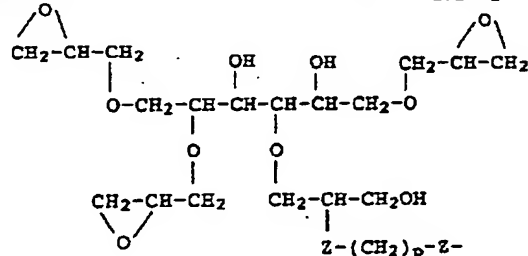
【0029】本発明の遠紫外光吸収材料は上記の本発明*



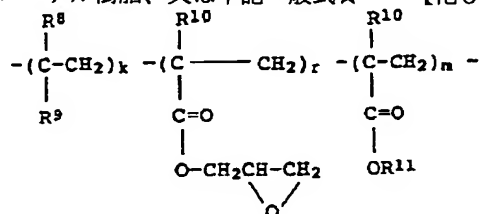
【0032】(式中、 R^7 は水素原子又はメチル基を表わし、 n は1~13の整数を表わす。) で示されるポリエチレングリコールジグリシジルエーテル又はポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、又は下記一般※



【0034】で示されるソルビトールポリグリシジルエーテル、或いは下記一般式〔5〕



【0036】(式中、 Z は $-\text{NH}-$ 又は $-\text{COO}-$ を表わし、 p は1~10の整数を表わす。) で示されるソルビトールポリグリシジルエーテル樹脂、又は下記一般式☆



【0038】〔式中、 R^8 及び R^{10} は夫々独立して水素原子又はメチル基を表わし、 R^9 は水酸基又は $-\text{COO}$ R^{12} (R^{12} は炭素数1~6のアルキル基を表わす。) を表わし、 R^{11} は水素原子、炭素数1~6のアルキル基 (但し、 R^{12} のアルキル基とは異なる。)、ノルボルニル基、アダマンチル基、9-アントラセンメチル基、2,3-

14

*に係る架橋剤1種以上の他に分子中にグリシジル基を有する化合物1種以上を構成成分として含む。

【0030】本発明に於て用いられる分子中にグリシジル基を有する化合物としては、成膜性に優れ、且つ加熱により共存する架橋剤と容易に架橋反応して耐熱性樹脂に変化するものであれば何れでも良いが例えば下記一般式〔3〕

【0031】

〔化5〕

〔3〕

※式〔4〕

【0033】

〔化6〕

〔4〕

★【0035】

★〔化7〕

〔5〕

☆〔6〕

【0037】

〔化8〕

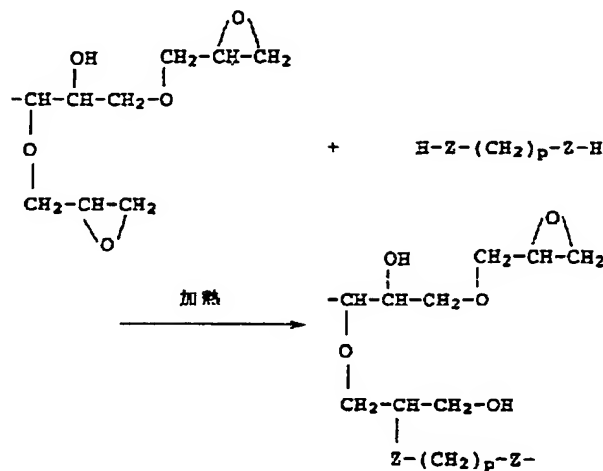
〔6〕

ジヒドロキシプロピル基又は2-ヒドロキシエチル基を表わし、 k 及び r は1以上の整数 (但し、 $r/k+r=0.1\sim0.9$ である。) を表わし、 m は0又は1以上の整数 (但し、 $m/k+r+m=0\sim0.5$ を表わす。) を表わす。〕で示される樹脂等が挙げられるが勿論これ等に限定されるものではない。

15

【0039】上記の分子中にグリシジル基を有する化合物の中、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル及びソルビトールポリグリシジルエーテルは市販品を容易に入手することが出来、一般式〔5〕で示される樹脂は下*

(式 4)



16

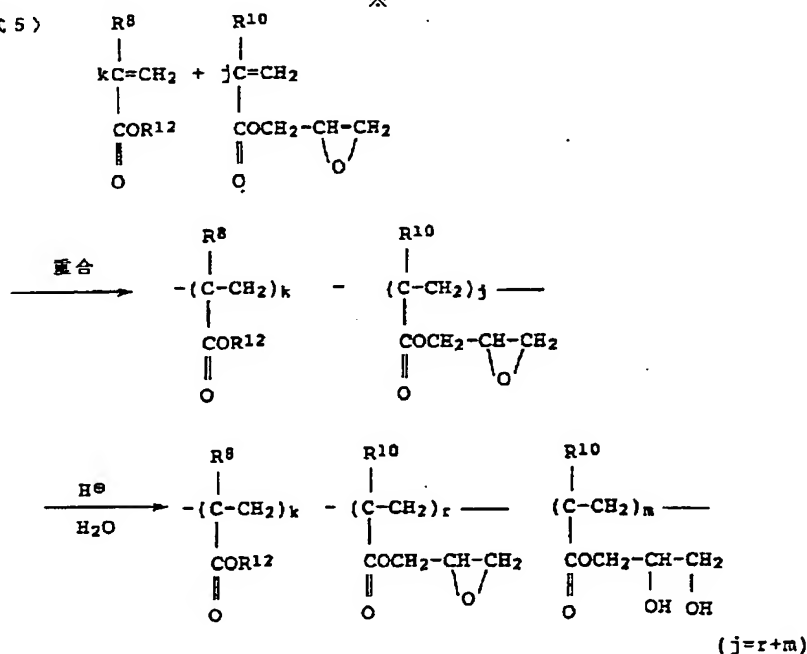
* 記式 4 の様にソルビトールポリグリシジルエーテルとアルキレンジカルボン酸又はアルキレンジアミンとを、加熱反応することにより容易に得られる。

【0040】

【式 4】

【0041】又、一般式〔6〕で示される樹脂は例えば下記式 5 で示される合成方法等により容易に得ることが出来る。

(式 5)



【0043】上記一般式〔6〕で示される樹脂の合成法（重合法）は任意の割合の 2 種以上のモノマー（少なくとも 1 種はグリシジル基を分子中に有するモノマーである。）を、モノマーに対して 1～10 倍容量の適当な溶剤（例えば、トルエン、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン等）に溶解し、窒素気流下でモノマーに対して 0.1～20 重量%の重合開始剤【例えば、

アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）、2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオン酸メチル）、2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等]の存在下、50～150℃で 1～20 時間反応させることにより行われ、反応後は高分子取得の常法に従って後処理することにより夫々の共重合体（樹脂）が得られる。更に

必要に応じて上記の重合条件で得られた共重合体を、共重合体に対して1~20倍容量の適当な溶剤（例えば、アセトン、1,4-ジオキサン、トルエン、テトラヒドロフラン、メタノール、エタノール、イソプロパノール等）に溶解し、共重合体に対して0.1~25重量%の適当な酸（例えば、塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸、シュウ酸等）の存在下、20~150℃で1~20時間攪拌反応させた後、高分子取得の常法に従って後処理することにより分子中に2以上の水酸基を有する樹脂を得ることが出来る。

【0044】本発明に於て用いられる分子中にグリシジル基を有する化合物（以下、本発明に係る樹脂と呼称することもある。）の具体例としては、例えばポリ（メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル）、ポリ（メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル）、ポリ（メタクリル酸シクロヘキシル/メタクリル酸グリシジル）、ポリ（メタクリル酸 n-ブチル/メタクリル酸グリシジル）、ポリ（メタクリル酸 tert-ブチル/メタクリル酸グリシジル）、ポリ（メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/メタクリル酸 tert-ブチル）、ポリ（メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル）、ポリ（メタクリル酸シクロヘキシル/メタクリル酸グリシジル/メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル）、ポリ（アクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル）、ポリ（アクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル）、ポリ（メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/メタクリル酸ノルボルニル）、ポリ（メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/メタクリル酸アダマンチル）、ポリ（メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/メタクリル酸 9-アントラセンメチル）、ポリ（アクリル酸エチル/メタクリル酸グリシジル）、ポリ（メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/メタクリル酸 n-ブチル）、ポリ（メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル/メタクリル酸グリシジル）、ポリ（メタクリル酸メチル/アクリル酸グリシジル）、ポリ（ビニルアルコール/メタクリル酸グリシジル/メタクリル酸メチル）等が挙げられるがこれ等に限定されるものではない。又、これ等の樹脂の中、ポリ（メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/メタクリル酸 9-アントラセンメチル）は250nm付近の光を比較的よく吸収するので特に好ましい。

【0045】本発明の遠紫外光吸収材料に於て用いられる溶剤としては、本発明に係る架橋剤と、分子中にグリシジル基を有する化合物とを共に溶解し得るものであれば何れでも良いが、具体的には、例えばジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチル

エーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、2-ヘプタノン、N-メチルピロリドン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフルフリルアルコール、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、酢酸ブチル、メチルエチルケトン等が挙げられる。

【0046】本発明の遠紫外光吸収材料を用いてパターン形成を行うには、例えば以下の如く行えば良い。即ち、先ず本発明に係る遠紫外光吸収材料を下塗り剤としてアルミニウム、ポリシリコン、アルミニウム-シリコン等の高反射基板の上に厚みが50~500nm程度となる様に塗布し、これをオープン中で150~230℃、5~30分間、若しくはホットプレート上で150~230℃、1~2分間加熱して遠紫外光吸収材料膜を得る。次いでこの遠紫外光吸収材料膜の上に化学増幅型レジスト材料（ポジ型又はネガ型の何れも可能）を厚みが0.5~2μm程度となる様に塗布し、これをオープン中で70~130℃、10~30分間、若しくはホットプレート上で70~130℃、1~2分間プレベークする。次いで目的のパターン形成をする為のマスクを上記のレジスト膜上にかざし、300nm以下の遠紫外光を露光量1~100mJ/cm²程度となるように照射した後、ホットプレート上で70~150℃、1~2分間ベークする。

【0047】更に0.1~5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液等の現像液を用い、0.5~3分間程度、ディップ法、パドル法、スプレー法等の常法により現像すれば、基板上に目的のパターンが形成される。

【0048】本発明の遠紫外光吸収材料に於ける、分子中にグリシジル基を有する化合物と本発明に係る架橋剤との混合比率としては前者1重量（グリシジル基を有する化合物を2種以上使用した場合はその合計重量）に対して後者は0.1~1重量程度、より好ましくは0.15~0.75重量程度（何れも、本発明に係る架橋剤を2種以上使用した場合はその合計重量）が挙げられる。又、本発明の遠紫外光吸収材料中の溶剤の量としては、分子中にグリシジル基を有する化合物と本発明に係る架橋剤とを溶解して得られる遠紫外光吸収材料を基板上に塗布する際に支障を来さない量であれば特に限定される事なく挙げられるが、通常グリシジル基を有する化合物1重量（グリシジル基を有する化合物を2種以上使用した場合はその合計重量）に対して1~50重量、好ましくは10~25重量（何れも、2種以上の溶剤を使用した場合はその合計重量）が挙げられる。

【0049】尚、本発明の遠紫外光吸収材料を下塗り剤として用いるパターン形成方法に於て使用されるレジスト材料は、ポジ型作用する化学増幅型レジスト材料でもネガ型作用する化学増幅型レジスト材料でも、何れでも良い。又、本発明の遠紫外光吸収材料を下塗り剤として

用いるパターン形成方法に於いて使用される現像液としては、例えばポジ型のレジスト材料の場合には使用するレジスト材料の樹脂成分のアルカリ現像液に対する溶解性に応じて、未露光部は殆ど溶解されず、露光部は溶解されるような適当な濃度のアルカリ現像液を選択すれば良いが、通常0.01~20%の範囲から選択される。又、使用されるアルカリ溶液としては、例えばTMAH、コリン、トリエタノールアミン等の有機アミン類、例えばNaOH、KOH等の無機アルカリ類を含む溶液等が挙げられる。

【0050】本発明の遠紫外光吸収材料は、分子中にグリシジル基を有する化合物と、本発明に係る架橋剤及び溶剤を主たる構成成分とするが、必要に応じてこれ等に更に遠紫外光を吸収する遠紫外光吸収剤〔例えば、9-アントラセンメタノール、9-(2-メトキシエトキシ)メチルアントラセン、9-(2-エトキシエトキシ)メチルアントラセン、酢酸 9-アントラセンメチル、プロピオン酸 9-アントラセンメチル、マロン酸ジ(9-アントラセンメチル)、テレフタル酸ジ(9-アントラセンメチル)、1,2,10-トリアセトキシアントラセン、1,5,9-トリアセトキシアントラセン、2,6,9-トリアセトキシアントラセン、1,5,9-トリベンゾールオキシアントラセン、1,2,10*(式6)

*-トリベンゾイルオキシアントラセン、2,6,9-トリベンゾイルオキシアントラセン等が挙げられる。]、塗布特性を向上させる市販の界面活性剤【例えば、各種ノニオン系や含フッ素ノニオン系の界面活性剤等が挙げられる。】等の中から適宜1種以上を添加しても一向に差し支えない。

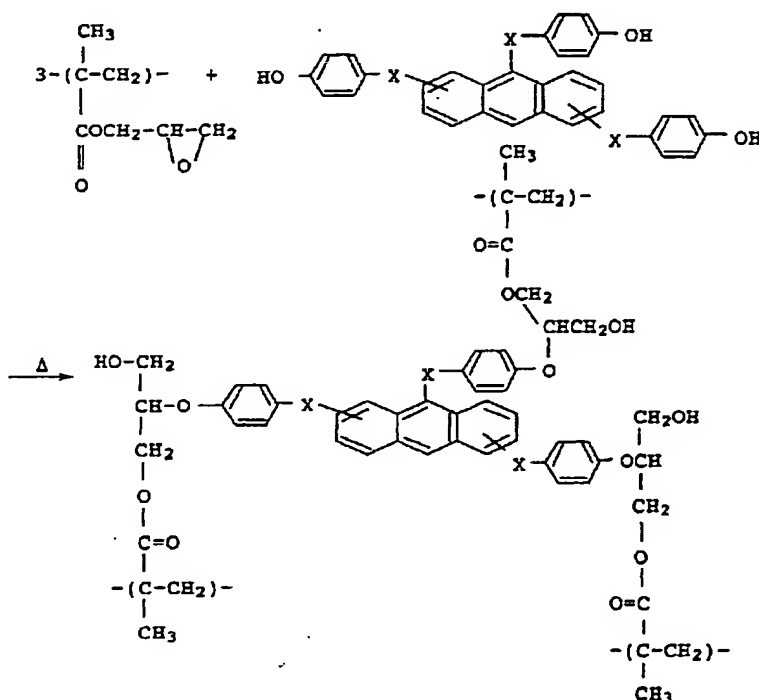
【0051】

【作 用】本発明に係る遠紫外光吸収材料を半導体基板上に回転塗布し、例えば150℃以上に加熱すると、下記式6に従って分子中にグリシジル基を有する化合物と本発明に係る架橋剤との間で架橋反応が生じ、耐熱性に優れた反射防止膜となる。

【0052】尚、本発明に係る架橋剤及びグリシジル基（エポキシ基）を分子中に有する樹脂は何れもアセトンやレジスト溶剤（例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等）に可溶であるが、下記式6に従ってこれらの化合物が架橋反応した結果得られる反射防止膜はこれらの溶剤に不溶となっている。

【0053】

【式6】



【0054】ここで加熱条件に関しては特に制限はなく、分子中にグリシジル基を有する化合物と本発明に係る架橋剤との間で架橋反応が生じれば良い。

【0055】次いで、この反射防止膜の表層に、例えば K r F エキシマレーザ用レジスト材料を回転塗布し、ベークしてレジスト膜を形成させた後、K r F エキシマレーザ光等の遠紫外光を露光すると反射防止膜に含有され

るアントラセン環に起因してレジスト膜を透過したKrFエキシマレーザ光等の遠紫外光は吸収され、半導体基板からの反射が防止される。その結果、従来この分野に於いて問題となっていた膜内多重反射の影響が完全に抑制出来、膜厚に差がある段差を有する半導体基板上でのレジストパターン形成でも反射の影響による寸法変動は全く生じない。

【0056】更にこの反射防止膜はレジスト溶剤に溶解しない為、レジストとの界面部で混ざり合わず、パターン

【0057】尚、本発明に係る架橋剤に類似した化合物として、本発明に係る一般式〔2〕で示される基がアントラセン環の1位、8位及び9位に同時に導入された化合物、例えば1,8,9-トリス(4-ヒドロキシベンゾイルオキシ)アントラセンや1,8,9-トリス(2-ヒドロキシベンゾイルオキシ)アントラセン等が知られている(西独公開特許第2,257,442号)。これらの化合物の場合は立体的な障害や強い分子内水素結合に起因して上記のグリシジル基を分子内に有する樹脂と加熱しても架橋反応が進み難い為、アセトンやレジスト溶剤に対する溶解性がそのまま維持される。それ故、これを反射防止膜として使用した場合には界面部でレジストと混和してしまうので反射防止膜としては到底使用し得ない。

【0058】以下に合成例、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれ等により何等制約を受けるものではない。

【0059】

【実施例】

合成例1 2,6,9-トリス(4-ヒドロキシベンゾイルオキシ)アントラセンの合成

(1)塩化ベンジル 190g(1.5モル)、p-ヒドロキシ安息香酸 200g(1.2モル)及び炭酸カリウム 165g(1.2モル)をアセトン 1200ml中に懸濁させ、12時間攪拌、還流、反応させた。冷却後析出物を濾別し、濾液を400ml迄濃縮して、水1000mlを注入し、攪拌、静置後、分液した。有機層を濃縮し、残渣を水酸化ナトリウム 60g(1.5モル)、水 1000ml及びエタノール 500mlから成る溶液に添加し、4時間攪拌して溶解させた。次いで濃塩酸 200mlを注入し、pH1として析出物を濾取し、水洗次いでエタノール洗浄後減圧乾燥して、4-ベンジルオキシ安息香酸 195gを白色結晶として得た。mp. 191.2~192.6℃。

¹HNMR δ ppm(CDC1₃-DMSO-d₆) : 5.10(2H, s, ArCH₂), 6.92(2H, d, J=8Hz, Ar 3-H, 5-H), 7.13~7.51(5H, m, 芳香環水素), 7.86(2H, d, J=8Hz, Ar 2-H, 6-H), 8.65(1H, bs, OH)。

IR(KBr錠) ν cm⁻¹ : 1675(COOH)。

【0060】(2)上記(1)で得た4-ベンジルオキシ安息香酸 16g(70ミリモル)を塩化メチレン 50mlに懸濁させ、これに塩化チオニル 20.6g(173ミリモル)を注入し、更にN,N-ジメチルホルムアミド2滴を添加して45~50℃で1時間攪拌反応させた後、室温で一夜放置した。一夜放置後、溶剤を留去し、残渣の4-ベンジルオキシ安息香酸クロライド 17.3gを白色結晶として得た。

【0061】(3)2,6-ジヒドロキシ-9-アントロン 5g(22ミリモル)をピリジン 110mlとトリエチルアミン 8.8gの混合溶液に溶解し、これに上記(2)で得た4-ベンジルオキシ安息香酸クロライド 17.0g(69ミリモ

ル)を少量づつ添加した。次いで 100℃で5時間攪拌反応させ、室温迄冷却後、反応液を1N塩酸 600ml中に注入し、塩化メチレン 250mlで抽出した。塩化メチレン層を1N塩酸 600mlで1回、飽和食塩水 500mlで3回洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別後、溶剤を留去し、残渣油状物 26gをn-ヘキサン/テトラヒドロフラン混液(1/2[V/V])から結晶化させ、2,6,9-トリス(4-ベンジルオキシベンゾイルオキシ)アントラセン 7.45gを黄色結晶として得た。mp. 219~221℃。

¹HNMR δ ppm(CDC1₃) : 5.15(2H, s, ArCH₂), 5.17(2H, s, ArCH₂), 5.20(2H, s, ArCH₂), 7.03~8.40(34H, m, 芳香環水素)。

IR(KBr錠) ν cm⁻¹ : 1728(COO-)。

【0062】(4)上記(3)で得た2,6,9-トリス(4-ベンジルオキシベンゾイルオキシ)アントラセン 6.2g(7.3ミリモル)をテトラヒドロフラン 250mlに溶解させた後、5%パラジウム-炭素 11.5gを添加し常温常圧接触還元を行った。6時間還元した後、触媒を濾別し、濾液を濃縮し、残渣の黄色結晶 4.2gをn-ヘキサン/テトラヒドロフラン混液(1/5[V/V])から再結晶して2,6,9-トリス(4-ヒドロキシベンゾイルオキシ)アントラセン 3.0gを淡黄色結晶として得た。mp. 238℃(分解)。

¹HNMR δ ppm(DMSO-d₆) : 6.90~7.04(6H, m, (Ar 3'-H, 5'-H)×3), 7.50~8.29(12H, m, アントラセン環 1-H, 3-H, 4-H, 5-H, 7-H, 8-H及び(Ar 2'-H, 6'-H)×3), 8.67(1H, s, アントラセン環 10-H), 10.60(3H, bs, OH×3)。

IR(KBr錠) ν cm⁻¹ : 3392(OH), 1699(COO-)。

【0063】合成例2 2,6-ビス(4-ヒドロキシベンゾイルオキシ)アントラセンの合成

(1)2,6-ジヒドロキシ-9,10-アントラキノン 3g(12.5ミリモル)及び無水炭酸カリウム 23gをアセトン 400mlに懸濁させ、室温でジメチル硫酸 20g(158ミリモル)を注入した後、6時間攪拌、還流、反応させた。室温で一夜放置後、反応液を冷水 850ml中に注入し、析出物を濾取、乾燥して粗結晶 3.1gを暗褐色品として得た。次いで粗結晶をベンゼンから再結晶して2,6-ジメトキシ-9,10-アントラキノン 2.7gを黄褐色品として得た。

¹HNMR δ ppm(DMSO-d₆) : 3.97(6H, s, CH₃ 0×2), 7.43(2H, d, J=8Hz, アントラキノン環 3-H, 7-H), 7.61(2H, s, アントラキノン環 1-H, 5-H), 8.17(2H, d, J=8Hz, アントラキノン環 4-H, 8-H)。

IR(KBr錠) ν cm⁻¹ : 1668(C=O)。

【0064】(2)上記(1)で得た2,6-ジメトキシ-9,10-アントラキノン 2.7g(10ミリモル)を25%アンモニア水 92mlに懸濁させ、これに亜鉛末 10.2g(156ミリモル)及び硫酸銅・5水和物 130mgを添加し、70℃で7時間攪拌反応させた。冷却後、反応液を1N硫酸 40mlで中和し、塩化メチレン及び水を注入して攪拌し、不溶物

を濾別後、濾液を分液して有機層を得た。有機層を水洗した後、濃縮して得た粗結晶 2.2 g をメタノールから再結晶して、2,6-ジメトキシアントラセン 1.3 g を黄褐色品として得た。

¹H NMR δ ppm(CDCl₃) : 3.80(6H, s, CH₃ 0×2), 6.51~8.20(8H, m, アントラセン環水素)。

IR(KBr錠) ν cm⁻¹ : 1613, 1577。

【0065】(3)上記(2)で得た2,6-ジメトキシアントラセン 1.22 g (5.1ミリモル)を塩化メチレン 30mlに懸濁させ、三臭化ホウ素 3.2 g (12.8ミリモル)の塩化メチレン (10ml) 溶液を-60℃で滴下した。滴下後、反応液を徐々に室温に戻し、一夜放置後、冷水 200ml中に注入して、析出物を濾取し、水洗、乾燥して粗2,6-ジヒドロキシアントラセン 0.85 g を黄褐色品として得た。

¹H NMR δ ppm(DMSO-d₆) : 6.07~8.15(8H, m, アントラセン環水素), 9.65(2H, bs, OH×2)。

【0066】(4)上記(3)で得た2,6-ジヒドロキシアントラセン 0.82 g (3.9ミリモル)をピリジン 15mlに溶解し、これに合成例1の(2)で得た4-ベンジルオキシ安息香酸クロライド 2.12 g (8.58ミリモル)を添加した後、トリエチルアミン 1 g を20℃で滴下した。次いで90~95℃で8時間反応させ、冷却後、希塩酸 400ml中に反応液を注入し、塩化メチレン抽出した。有機層を水洗した後、溶剤を留去し、得られた粗油状物をカラム分離 [充填剤: ワコーゲル C-200 (和光純薬工業(株)商品名) ; 溶離液: n-ヘキサン/塩化メチレン=7/1→2/1→1/1→1/2] して2,6-ビス (4-ベンジルオキシベンゾイルオキシ) アントラセン 0.56 g を黄色粉末品として得た。

¹H NMR δ ppm(CDCl₃) : 5.09(2H, s, CH₂), 5.17(2H, s, CH₂), 6.82~8.66(26H, m, 芳香環水素)。

IR(KBr錠) ν cm⁻¹ : 1732(COO-)。

【0067】(5)上記(4)で得た2,6-ビス (4-ベンジルオキシベンゾイルオキシ) アントラセン 0.56 g (0.88ミリモル)を用いて合成例1の(4)と同様にして接触還元及び後処理を行い、2,6-ビス (4-ヒドロキシベンゾイルオキシ) アントラセン 0.36 g を淡黄色結晶として得た。mp. 324℃ (分解)。

¹H NMR δ ppm(DMSO-d₆) : 6.63~8.97(16H, m, 芳香環水素), 10.48(2H, bs, OH×2)。

IR(KBr錠) ν cm⁻¹ : 3405(OH), 1701(COO-)。

【0068】合成例3 1,5,9-トリス (4-ヒドロキシベンゾイルオキシ) アントラセンの合成

(1)1,5-ジヒドロキシアントラキノン10 g (41.6ミリモル)及び塩化第一錫 45 g (237ミリモル)を酢酸 150mlに懸濁させ、これに16~20℃で濃塩酸 90mlを注入して4時間攪拌、還流、反応させた。室温で一夜放置した後、5℃に冷却し、析出物を濾取、水洗、乾燥して1,5-ジヒドロキシ-9-アントロン 8.0 g を暗褐色針状品として得た。mp. 231~233℃。

¹H NMR δ ppm(DMSO-d₆) : 4.20(2H, s, CH₂), 6.87(1H, d, J=8Hz, アントラセン環 6-H), 7.09(1H, d, J=8Hz, アントラセン環 2-H), 7.19(1H, d, J=8Hz, アントラセン環 4-H), 7.35(1H, t, J=8Hz, アントラセン環 7-H), 7.57(1H, t, J=8Hz, アントラセン環 3-H), 7.69(1H, d, J=8Hz, アントラセン環 8-H), 10.23(1H, bs, 5-OH), 12.97(1H, s, 1-OH)。

IR(KBr錠) ν cm⁻¹ : 3338(OH), 1633(C=O)。

【0069】(2)上記(1)で得た1,5-ジヒドロキシ-9-アントロン 2.3 g (10ミリモル)をピリジン 45mlとトリエチルアミン 3.6 g の混液に溶解し、これに合成例1の(2)で得られた4-ベンジルオキシ安息香酸クロライド 8 g を少量づつ添加し、90℃で5時間攪拌反応させた。

室温で一夜放置後、反応液を1N塩酸 300ml中に注入し、塩化メチレンで抽出した。有機層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶剤を留去し、残渣をカラム分離 [充填剤: ワコーゲル C-200 (和光純薬工業(株)商品名) ; 溶離液: n-ヘキサン/塩化メチレン=1/1→1/3] して1,5,9-トリス (4-ベンジルオキシベンゾイルオキシ) アントラセン 2.0 g を黄色結晶として得た。

mp. 240~242℃。

¹H NMR δ ppm(CDCl₃) : 5.00(2H, s, CH₂), 5.03(2H, s, CH₂), 5.23(2H, s, CH₂), 6.67~8.54(34H, m, 芳香環水素)。

IR(KBr錠) ν cm⁻¹ : 1735(COO-)。

【0070】(3)上記(2)で得た1,5,9-トリス (4-ベンジルオキシベンゾイルオキシ) アントラセン 1 g (1.14ミリモル)を用いて合成例1の(4)と同様にして接触還元及び後処理を行い、得られた粗結晶 0.7 g をテトラヒドロフラン/n-ヘキサン混液から再結晶して1,5,9-トリス (4-ヒドロキシベンゾイルオキシ) アントラセン0.5 g を淡黄色結晶として得た。mp. 326℃。

¹H NMR δ ppm(DMSO-d₆) : 6.55~7.06(6H, m, ベンゼン環 (3-H, 5-H)×3), 7.32~8.23(12H, m, アントラセン環 2-H, 3-H, 4-H, 6-H, 7-H, 8-H 及びベンゼン環 (2-H, 6-H)×3), 8.65(1H, s, アントラセン環 10-H), 10.41(3H, bs, OH×3)。

IR(KBr錠) ν cm⁻¹ : 3408(OH), 1702(COO-)。

【0071】合成例4 1,2,10-トリス (4-ヒドロキシベンゾイルオキシ) アントラセンの合成

(1)1,2-ジヒドロキシ-10-アントロン 2.26 g と合成例1の(2)で得られた4-ベンジルオキシ安息香酸クロライド 8 g を用いて合成例1の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、得られた粗結晶 3.5 g をカラム分離 [充填剤: ワコーゲル C-200 ; 溶離液: n-ヘキサン/塩化メチレン=4/1→2/1→1/1(V/V)] して、1,2,10-トリス (4-ベンジルオキシベンゾイルオキシ) アントラセン 1.6 g を黄色結晶として得た。

¹H NMR δ ppm(CDCl₃) : 5.09(2H, s, CH₂), 5.16(2H, s, CH₂), 5.23(2H, s, CH₂), 6.91~8.44(34H, m, アントラセン環水素)。

IR(KBr錠) ν cm⁻¹ : 1740(COO-)。

【0072】(2)上記(1)で得た 1,2,10-トリス (4-ベ

ンジルオキシベンゾイルオキシ) アントラセン 1.54 g (1.8ミリモル) を用いて合成例1の(4)と同様にして接触還元及び後処理を行い、得られた粗結晶 0.92 g をテトラヒドロフラン/n-ヘキサン混液から再結晶して、1,2,10-トリス(4-ヒドロキシベンゾイルオキシ) アントラセン 0.5 g を淡黄色結晶として得た。

¹HNMR δ ppm(DMSO-d₆): 6.79~7.08(6H, m, ベンゼン環(3-H, 5-H)×3), 7.49~8.29(12H, m, ベンゼン環(2-H, 6-H)×3 及びアントラセン環 3-H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H, 8-H), 8.59(1H, s, アントラセン環 9-H), 10.59(3H, bs, OH×3). IR(KBr錠) ν cm⁻¹: 3413(OH), 1706(COO-).

【0073】合成例5 2,6,9-トリス(4-ヒドロキシ-3-メトキシベンゾイルオキシ) アントラセンの合成 (1)4-ヒドロキシ-3-メトキシ安息香酸 25 g (0.15モル) をエタノール 150ml に懸濁し、これに2 N 水酸化ナトリウム水溶液 74.3 g (0.15モル) 及び塩化ベンジル 56.5 g (0.45モル) を加えて1時間攪拌還流させた後、5 N 水酸化ナトリウム水溶液 150ml を攪拌還流下に滴下し、滴下後更に1時間攪拌還流させた。反応後、溶剤を留去して残渣に水 300ml を注入し、濃塩酸でpH 1とした後、析出晶を濾取、水洗、乾燥して4-ベンジルオキシ-3-メトキシ安息香酸 22.1 g を淡黄色結晶として得た。mp. 171~172.5℃。

¹HNMR δ ppm(DMSO-d₆): 3.81(3H, s, CH₃ O), 5.16(2H, s, CH₂), 7.13(1H, d, J=8Hz, Ar 5-H), 7.33~7.44(5H, m, 芳香環水素), 7.47(1H, d, J=2Hz, Ar 2-H), 7.54(1H, dd, J=2Hz 及び8Hz, Ar 6-H).

IR(KBr錠) ν cm⁻¹: 1676(COOH).

【0074】(2)上記(1)で得た4-ベンジルオキシ-3-メトキシ安息香酸 22.3 g (86.3ミリモル) と塩化チオニル 30.8 g (0.26モル) から成る懸濁液を徐々に加温し、60~65℃で2時間攪拌反応させた。反応後、反応液を濃縮し4-ベンジルオキシ-3-メトキシ安息香酸クロライド 23.4 g を淡黄色鱗片状晶として得た。mp. 63~65℃。

【0075】(3)上記(2)で得た4-ベンジルオキシ-3-メトキシ安息香酸クロライド 10.1 g (36.4ミリモル) と2,6-ジヒドロキシ-9-アントロン 2.2 g (11ミリモル) とを用いて合成例1の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、2,6,9-トリス(4-ベンジルオキシ-3-メトキシベンゾイルオキシ) アントラセン 7.8 g を淡黄色結晶として得た。mp. 186~189℃。

¹HNMR δ ppm(CDCl₃): 3.96(3H, s, CH₃ O), 3.99(3H, s, CH₃ O), 4.00(3H, s, CH₃ O), 5.25(2H, s, Ar-CH₂), 5.27(2H, s, Ar-CH₂), 5.29(2H, s, Ar-CH₂), 6.93~8.09(30H, m, ベンゼン環水素), 8.39(1H, s, アントラセン環 10-H). IR(KBr錠) ν cm⁻¹: 1736(COO-).

【0076】(4)上記(3)で得た2,6,9-トリス(4-ベンジルオキシ-3-メトキシベンゾイルオキシ) アントラセン 2.4 g (2.52ミリモル) を用いて合成例1の(4)と同

様にして接触還元及び後処理を行い、得られた粗結晶 1.6 g をテトラヒドロフラン/n-ヘキサン混液から再結晶して2,6,9-トリス(4-ヒドロキシ-3-メトキシベンゾイルオキシ) アントラセン 0.9 g を微黄色結晶として得た。mp. 206℃(分解)。

¹HNMR δ ppm(DMSO-d₆): 3.94(3H, s, CH₃ O), 3.97(3H, s, CH₃ O), 3.98(3H, s, CH₃ O), 7.01~8.39(15H, m, ベンゼン環水素), 8.78(1H, s, アントラセン環 10-H), 10.33(3H, bs, OH×3).

IR(KBr錠) ν cm⁻¹: 3374(OH), 1728(COO-).

【0077】合成例6 1,2,10-トリス(4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸ナトリウム) アントラセンの合成 (1)水酸化ナトリウム 9.61 g (0.24モル) を水 55ml に溶解させ、これにp-ヒドロキシベンゼンスルホン酸ナトリウム 40 g (0.17モル) を懸濁させた。次いで塩化ベンジル 27.6 g (0.22モル) のエタノール(35ml) 溶液を滴下し、5時間攪拌還流反応させた。室温で一夜放置し、析出晶を濾取、水洗、乾燥して4-ベンジルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム 35.2 g を白色結晶として得た。

【0078】(2)上記(1)で得た4-ベンジルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム 30 g (105ミリモル) を塩化チオニル 46 g (387ミリモル) 中に45℃以下で徐々に添加し、これにN,N-ジメチルホルムアミド 0.5 g を注入した後、50~60℃で3.5時間、次いで4時間攪拌還流反応させた。室温で一夜放置後、溶剤を留去し、残渣の4-ベンジルオキシベンゼンスルホンクロライド 29.1 g を白色結晶として得た。mp. 95~97.5℃。

¹HNMR δ ppm(DMSO-d₆): 5.10(2H, s, Ar-CH₂), 6.95(2H, d, J=8.8Hz, 芳香環 2-H, 6-H), 7.29~7.43(5H, m, 芳香環水素), 7.54(2H, d, J=8.8Hz, 芳香環 3-H, 5-H).

IR(KBr錠) ν cm⁻¹: 1370, 1190, 1170.

【0079】(3)1,2-ジヒドロキシ-10-アントロン 4 g (17.7ミリモル) を塩化メチレン100ml に懸濁させ、これにトリエチルアミン 6.2 g (61ミリモル) を注入し、これに上記(2)で得た4-ベンジルオキシベンゼンスルホンクロライド 15.8 g (58ミリモル) を5~10℃で少量づつ添加し、18~23℃で5時間攪拌反応後、室温で一夜放置した。反応液を塩化メチレン 50ml で抽出し、塩化メチレン層を0.1 N 塩酸70ml で1回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 70ml で1回、水 70ml で1回洗浄後無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別後、溶剤留去し、得られた残渣油状物 18 g をカラム分離

【充填剤: ワコーゲル C-200 (和光純薬工業(株)商品名); 溶離液: n-ヘキサン/塩化メチレン=4/1→3/1→2/1(V/V)】して1,2,10-トリス(4-ベンジルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム) アントラセン 5.75 g を黄色結晶として得た。

¹HNMR δ ppm(CDCl₃): 5.07(2H, s, ArCH₂), 5.18(4H, s, ArCH₂×2), 6.82~8.05(33H, m, 芳香環水素、但し、芳香

環 H-10を除く), 8.49(1H, s, 芳香環 H-10).

IR(KBr錠) ν cm^{-1} : 1370, 1195, 1170.

【0080】(4)上記(3)で得た1,2,10-トリス(4-ベンジルオキシベンゼンスルホニルオキシ)アントラセン 3.8g(4ミリモル)をテトラヒドロフラン 80mlに溶解させた後、5%パラジウム-炭素 10gを添加し常圧接触還元を行った。5時間還元した後、触媒を濾別し、濾液を濃縮して得られた残渣の橙色油状物 1.7gをカラム分離[充填剤:ワコーゲル C-200;溶離液:塩化メチレン/メタノール=20/1(V/V)]して、1,2,10-トリ

ス(4-ヒドロキシベンゼンスルホニルオキシ)アントラセン 0.85gを黄色結晶として得た。¹HNMR δ ppm(7 τ - d_6): 6.89~8.14(18H, m, 芳香環水素, 但し、芳香環 H-10を除く), 8.44(1H, s, 芳香環 H-10), 9.74(1H, b s, OH).

IR(KBr錠) ν cm^{-1} : 3440(OH), 1370, 1190, 1167.

【0081】合成例7 1,5,9-トリス(4-ヒドロキシベンゼンスルホニルオキシ)アントラセンの合成

(1)合成例3の(1)で得た1,5-ジヒドロキシ-9-アントロン 1.5g(6.6ミリモル)を塩化メチレン 40ml中に溶解させ、10℃以下でトリエチルアミン 2.33g(23ミリモル)を添加した後、合成例6の(2)で得られた4-ベンジルオキシベンゼンスルホニルクロライド 5.9g(20.8ミリモル)を8~12℃で少量ずつ添加し、合成例6の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、得られた粗油状物 5.2gをカラム分離[充填剤:ワコーゲル C-200

(和光純薬工業(株)商品名);溶離液:n-ヘキサン/塩化メチレン=8/1 \rightarrow 4/1 \rightarrow 1/1 \rightarrow 1/2(V/V)]して1,5,9-トリス(4-ベンジルオキシベンゼンスルホニルオキシ)アントラセン 1.8gを橙黄色結晶として得た。

¹HNMR δ ppm(CDC1₃): 4.85(2H, s, ArCH₂), 5.02(2H, s, ArCH₂), 5.11(2H, s, ArCH₂), 6.69, 6.88, 6.95(各2H, 各d, 各J=8.6Hz(ベンゼン環 3-H, 5-H) \times 3), 7.02~7.87(27H, m, (ベンゼン環 2-H, 6-H) \times 3), ArCH₂ \times 3 及びアントラセン環 2-H, 3-H, 4-H, 6-H, 7-H, 8-H), 8.38(1H, s, アントラセン環 10-H).

IR(KBr錠) ν cm^{-1} : 1378, 1192, 1170.

【0082】(2)上記(1)で得た1,5,9-トリス(4-ベンジルオキシベンゼンスルホニルオキシ)アントラセン 0.5g(0.5ミリモル)を用いて合成例6の(4)と同様にして接触還元及び後処理を行い、濃縮残渣の1,5,9-トリス(4-ヒドロキシベンゼンスルホニルオキシ)アントラセン 0.18gを微黄色結晶として得た。

¹HNMR δ ppm(7 τ - d_6): 6.55, 6.72, 6.77(各2H, 各d, 各J=8.6Hz, (ベンゼン環 3-H, 5-H) \times 3), 7.09~7.89(12H, m, アントラセン環 2-H, 3-H, 4-H, 6-H, 7-H, 8-H 及びベンゼン環(2-H, 6-H) \times 3), 8.28(1H, s, アントラセン環 10-H), 9.62(3H, s, OH \times 3).

IR(KBr錠) ν cm^{-1} : 3418(OH), 1367, 1192, 1167.

【0083】合成例8 2,6,9-トリス(4-ヒドロキシベ

ンゼンスルホニルオキシ)アントラセンの合成

(1)2,6-ジヒドロキシ-9-アントロン 1g(4.4ミリモル)をピリジン 20ml及び塩化メチレン 27ml中に溶解させ、10℃以下でトリエチルアミン 1.56gを添加した後、合成例6の(2)で得た4-ベンジルオキシベンゼンスルホニルクロライド3.94g(13.9ミリモル)を8~12℃で少量ずつ添加し、合成例6の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、得られた粗結晶 3.3gをカラム分離

[充填剤:ワコーゲル C-200];溶離液:n-ヘキサン/塩化メチレン=8/1 \rightarrow 2/1 \rightarrow 1/1(V/V)]し、次いでn-ヘキサン/酢酸エチルから再結晶して2,6,9-トリス(4-ベンジルオキシベンゼンスルホニルオキシ)アントラセン 1.2gを微黄色結晶として得た。mp. 163.5~165.5℃。

¹HNMR δ ppm(CDC1₃): 5.07(2H, s, ArCH₂), 5.11(2H, s, ArCH₂), 5.18(2H, s, ArCH₂), 6.99~7.09(7H, m, (ベンゼン環 3-H, 5-H) \times 3 及びアントラセン環 7-H), 7.17(1H, dd, J=2.2Hz 及び J=9.5Hz, アントラセン環 3-H), 7.28~7.46(15H, m, 芳香環 \times 3), 7.49(1H, d, J=2.2Hz, アントラセン環 1-H), 7.61(1H, d, J=2.2Hz, アントラセン環 5-H), 7.75~7.84(6H, m, (ベンゼン環 2-H, 6-H) \times 3), 7.87(1H, d, J=9.5Hz, アントラセン環 8-H), 7.96(1H, d, J=9.5Hz, アントラセン環 4-H), 8.24(1H, s, アントラセン環 10-H).

IR(KBr錠) ν cm^{-1} : 1371, 1192, 1170.

【0084】(2)上記(1)で得た2,6,9-トリス(4-ベンジルオキシベンゼンスルホニルオキシ)アントラセン 1.05g(1.1ミリモル)を用いて合成例6の(4)と同様にして接触還元及び後処理を行い、濃縮残渣を塩化メチレンから結晶化させ、濾取、乾燥して2,6,9-トリス(4-ヒドロキシベンゼンスルホニルオキシ)アントラセン 0.4gを微黄色結晶として得た。mp. 192~194.5℃(分解)。

¹HNMR δ ppm(CDC1₃): 6.91~7.01(6H, m, (ベンゼン環 3-H, 5-H) \times 3), 7.20~7.27(2H, m, アントラセン環 3-H, 7-H), 7.39(1H, d, J=1.8Hz, アントラセン環 1-H), 7.63~7.74(6H, m, (ベンゼン環 2-H, 6-H) \times 3), 7.79(1H, d, J=1.8Hz, アントラセン環5-H), 7.93(1H, d, J=9.5Hz, アントラセン環 8-H), 8.15(1H, d, J=9.5Hz, アントラセン環 4-H), 8.66(1H, s, アントラセン環 10-H), 10.88(1H, s, -OH), 10.91(1H, s, -OH), 11.05(1H, s, -OH).

IR(KBr錠) ν cm^{-1} : 3401(OH), 1363, 1188, 1167.

【0085】合成例9 2,6,9-トリス(3,4-ジヒドロキシベンゾイルオキシ)アントラセンの合成

(1)3,4-ジヒドロキシ安息香酸 25.4g(0.17モル)をエタノール(250ml)に懸濁させ、これに5N水酸化ナトリウム水溶液 270ml及び塩化ベンジル 102g(0.81モル)を注入して6時間攪拌還流させた。反応後、室温に冷却し、一夜放置後、濃塩酸 40mlを注入して析出晶を濾取し、熱エタノール洗浄、減圧乾燥して3,4-ジベンジルオキシ安息香酸 38.2gを微黄色結晶として得た。mp. 184~186℃。

¹H NMR δ ppm(DMSO-d₆): 3.38(1H, bs, -OH), 5.18(2H, s, ArCH₂ -), 5.22(2H, s, ArCH₂ -), 7.16(1H, d, J=8.8Hz, ベンゼン環 5-H), 7.30~7.57(12H, m, ベンゼン環水素).

IR(KBr錠) ν cm⁻¹: 1679(C=O).

【0086】(2)上記(1)で得た3,4-ジベンジルオキシ安息香酸 10g (30ミリモル)と塩化チオニル 10.7g (90ミリモル)から成る懸濁液を徐々に加熱し、85℃で1時間反応させた後、反応液を濃縮乾固して3,4-ジベンジルオキシ安息香酸クロライド 10.3gを白色結晶として得た。mp. 92.5~94.5℃。

【0087】(3)上記(2)で得た3,4-ジベンジルオキシ安息香酸クロライド 5.2g (14.6ミリモル)と2,6-ジヒドロキシ-9-アントロン 1g (4.4ミリモル)を用いて合成例1の(3)と同様に実施して反応及び後処理を行い、得られた粗結晶 5.4gを塩化メチレン/酢酸エチル混液 (1/4[V/V])から再結晶して2,6,9-トリス (3,4-ジベンジルオキシベンゾイルオキシ) アントラセン 3.4gを黄色結晶として得た。mp. 189~191℃。

¹H NMR δ ppm(CDC1₃): 5.20~5.31(12H, m, ArCH₂ ×6), 7.14~8.05(44H, m, ベンゼン環水素), 8.21(1H, d, J=9.2Hz, アントラセン環 4-H), 8.58(1H, s, アントラセン環 10-H).

IR(KBr錠) ν cm⁻¹: 1733(COO-).

【0088】(4)上記(3)で得た2,6,9-トリス (3,4-ジベンジルオキシベンゾイルオキシ) アントラセン 2g (1.7ミリモル)を用いて合成例1の(4)と同様に接触還元及び後処理を行い、得られた粗結晶 1.8gをテトラヒドロフラン/n-ヘキサン混液 (5/7[V/V])から再結晶して2,6,9-トリス (3,4-ジヒドロキシベンゾイルオキシ) アントラセン 1.2gを淡黄色結晶として得た。mp. 233℃ (分解)。

¹H NMR δ ppm(DMSO-d₆): 6.87~8.08(14H, m, 芳香環), 8.27(1H, d, J=9.2Hz, アントラセン環 4-H), 8.67(1H, s, アントラセン環 10-H), 9.77(6H, bs, OH×6).

IR(KBr錠) ν cm⁻¹: 3365(OH), 1701(COO-).

【0089】合成例10 1,2,10-トリス (3-クロル-4-ヒドロキシベンゾイルオキシ) アントラセンの合成

(1)3-クロル-4-ヒドロキシ安息香酸・1/2水和物 25g (0.14モル)と塩化ベンジル 52.3g (0.41モル)を用いて合成例1の(1)と同様にして反応及び後処理を行い、4-ベンジルオキシ-3-クロル安息香酸 20.4gを白色結晶として得た。mp. 211~213℃。

¹H NMR δ ppm(DMSO-d₆): 5.30(2H, s, ArCH₂ O-), 7.34(1H, d, J=8.4Hz, 芳香環 5-H), 7.37~7.49(5H, m, 芳香環水素), 7.88(1H, dd, J=1.8Hz及びJ=8.4Hz, 芳香環 6-H), 7.93(1H, d, J=1.8Hz, 芳香環 2-H), 11.15(1H, bs, -COOH).

IR(KBr錠) ν cm⁻¹: 1683(COOH).

【0090】(2)上記(1)で得た4-ベンジルオキシ-3-クロル安息香酸 2.0g (7.6ミリモル)を用いて合成例1の(2)と同様にして反応及び後処理を行い、4-ベンジ

ルオキシ-3-クロル安息香酸クロライド 2.1gを淡褐色結晶として得た。mp. 78~80℃。

IR(KBr錠) ν cm⁻¹: 1751(C=O).

【0091】(3)上記(2)で得た4-ベンジルオキシ-3-クロル安息香酸クロライド 1.6g (5.7ミリモル)と1,2-ジヒドロキシ-10-アントロン 0.4g (1.7ミリモル)を用いて合成例1の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、得られた粗結晶 1.1gをカラム分離 [充填剤: ワコーゲル C-200 (和光純薬工業(株)商品名); 溶離液: n-ヘキサン/塩化メチレン=4/1→3/1→1/1(V/V)]して1,2,10-トリス (4-ベンジルオキシ-3-クロルベンゾイルオキシ) アントラセン 0.65gを微黄色結晶として得た。mp. 106~109℃。

¹H NMR δ ppm(CDC1₃): 5.18(2H, s, ArCH₂ O-), 5.25(2H, s, ArCH₂ O-), 5.33(2H, s, ArCH₂ O-), 6.91~8.46(30H, m, ベンゼン環水素), 8.49(1H, s, アントラセン環 9-H).

IR(KBr錠) ν cm⁻¹: 1743(COO-).

【0092】(4)上記(3)で得た1,2,10-トリス (4-ベンジルオキシ-3-クロルベンゾイルオキシ) アントラセン 280mg (0.4ミリモル)を用いて合成例1の(4)と同様にして接触還元及び後処理を行い、1,2,10-トリス (3-クロル-4-ヒドロキシベンゾイルオキシ) アントラセン 0.2gを白色結晶として得た。mp. 238℃。

¹H NMR δ ppm(アセトン-d₆): 6.98~8.41(15H, m, 芳香環水素), 8.52(1H, s, アントラセン環 9-H), 10.41(3H, bs, -OH).

IR(KBr錠) ν cm⁻¹: 3382(OH), 1747(COO-).

【0093】合成例11 1,2,10-トリス (3-ヒドロキシ-4-メチルベンゾイルオキシ) アントラセンの合成

(1)3-ヒドロキシ-4-メチル安息香酸 20.3g (0.13モル)と塩化ベンジル 50.8g (0.40モル)を用いて合成例1の(1)と同様にして反応及び後処理を行い、得られた粗結晶をエタノールから再結晶して3-ベンジルオキシ-4-メチル安息香酸15.0gを白色結晶として得た。mp. 159~161℃。

¹H NMR δ ppm(DMSO-d₆): 2.26(3H, s, CH₃), 5.18(2H, s, ArCH₂ O-), 7.27~7.43(6H, m, ベンゼン環及び芳香環 5-H), 7.47(1H, s, 芳香環 2-H), 7.51(1H, d, J=7.7Hz, 芳香環 6-H), 12.81(1H, bs, COOH).

IR(KBr錠) ν cm⁻¹: 1690(COOH).

【0094】(2)上記(1)で得た3-ベンジルオキシ-4-メチル安息香酸 3.0g (12.4ミリモル)を用いて合成例1の(2)と同様にして反応及び後処理を行い、3-ベンジルオキシ-4-メチル安息香酸クロライド 3.12gを微黄色結晶として得た。mp. 49~51℃。

IR(KBr錠) ν cm⁻¹: 1741(C=O).

【0095】(3)上記(2)で得た3-ベンジルオキシ-4-メチル安息香酸クロライド 2.85g (10.9ミリモル)と1,2-ジヒドロキシ-10-アントロン 0.75g (3.3ミリモル)を用いて合成例1の(3)と同様にして反応及び後処

10

20

30

40

50

理を行い、得られた粗結晶をカラム分離〔充填剤：ワコーゲルC-200；溶離液：塩化メチレン〕して1,2,10-トリス(3-ベンジルオキシ-4-メチルベンゾイルオキシ)アントラセン160mgを黄色結晶として得た。mp. 132~135℃。

¹HNMR δ ppm(CDCl₃): 2.17(3H, s, CH₃), 2.27(3H, s, CH₃), 2.31(3H, s, CH₃), 5.03(2H, s, ArCH₂-O-), 5.15(2H, s, ArCH₂-O-), 5.24(2H, s, ArCH₂-O-), 7.15~8.07(30H, m, 芳香環水素), 8.45(1H, s, アントラセン環 9-H)。

IR(KBr錠) ν cm⁻¹: 1737(COO-)。

【0096】(4)上記(3)で得た1,2,10-トリス(3-ベンジルオキシ-4-メチルベンゾイルオキシ)アントラセン150mg(0.17ミリモル)を用いて合成例1の(4)と同様にして還元、後処理を行い、1,2,10-トリス(3-ヒドロキシ-4-メチルベンゾイルオキシ)アントラセン80mgを白色結晶として得た。mp. 251℃(分解)。

¹HNMR δ ppm(Acetone-d₆): 2.22(3H, s, CH₃), 2.25(3H, s, CH₃), 2.27(3H, s, CH₃), 6.95~8.26(15H, m, 芳香環水素), 8.56(1H, s, アントラセン環 9-H), 10.11(3H, bs, OH×3)。

IR(KBr錠) ν cm⁻¹: 3409(OH), 1716(COO-)。

【0097】合成例12 ポリ(メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/メタクリル酸2,3-ジヒドロキシプロピル)の合成

(1)メタクリル酸メチル50.1g(0.5モル)とメタクリル酸グリシジル28.4g(0.2モル)をトルエン240mlに溶解し、これに2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸メチル)0.8gを添加し、窒素気流下80℃で7時間攪拌反応させた。反応液をメタノール200ml中に注入して沈殿させ、析出物を濾取、減圧乾燥してポリ(メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル)77gを白色粉末晶として得た。得られた共重合体のメタクリル酸メチル単位とメタクリル酸グリシジル単位の構成比率は¹HNMR測定から約5:2であった。又、ポリスチレンを標準としたGPC測定から共重合体の重量平均分子量(Mw)は約35800、数平均分子量(Mn)は約19200であった。

【0098】(2)上記(1)で得たポリ(メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル)5gをテトラヒドロフラン50mlに40℃で溶解し、これに1N硫酸10mlを加えて40℃で1時間攪拌反応させた。反応液を10℃に冷却後、水500ml中に注入し、析出物を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/メタクリル酸2,3-ジヒドロキシプロピル)2.5gを白色粉末晶として得た。得られた共重合体のメタクリル酸メチル単位とメタクリル酸グリシジル単位とメタクリル酸2,3-ジヒドロキシプロピル単位の構成比率は¹HNMR測定から約5:1:1であった。又、GPC測定(ポリスチレン標準)から重量平均分子量は約36300、数平均分子量は約20200であった。

【0099】合成例13 ソルビトールポリグリシジルエーテル/エチレンジアミン樹脂の合成

ソルビトールポリグリシジルエーテル9.1gとエチレンジアミン0.2gを1,4-ジオキサン15mlに溶解させ、100℃で3時間攪拌反応させた。冷却後、反応液を水150mlで2回洗浄後、減圧濃縮してソルビトールポリグリシジルエーテル/エチレンジアミン樹脂2.3gを無色粘稠油状物として得た。

【0100】合成例14 ソルビトールポリグリシジルエーテル/グルタル酸樹脂の合成

10 ソルビトールポリグリシジルエーテル9.1gとグルタル酸0.8g及びベンジルトリエチルアンモニウムクロライド30mgを懸濁させ、80℃で4時間攪拌反応させた。冷却後、反応液に塩化メチレン60mlを注入希釈し、水30mlで3回洗浄した後減圧濃縮してソルビトールポリグリシジルエーテル/グルタル酸樹脂9.4gを微黄色粘稠油状物として得た。

【0101】合成例15 ポリ(メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/メタクリル酸tert-ブチル)の合成

20 メタクリル酸メチル40.0g(0.4モル)とメタクリル酸グリシジル28.4g(0.2モル)及びメタクリル酸tert-ブチル14.2g(0.1モル)を用いて合成例12の(1)と同様にして反応及び後処理を行い、析出物を濾取、減圧乾燥してポリ(メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/メタクリル酸tert-ブチル)78.5gを白色粉末晶として得た。得られた共重合体のメタクリル酸メチル単位とメタクリル酸グリシジル単位及びメタクリル酸tert-ブチル単位の構成比率¹HNMR測定から約4:2:1であった。又、ポリスチレンを標準としたGPC測定から共重合体の重量平均分子量は約35000、数平均分子量は約19000であった。

【0102】合成例16 ポリ(メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/メタクリル酸2-ヒドロキシエチル)の合成

70.3gを白色粉末晶として得た。得られた共重合体はポリスチレンを標準としたGPC測定から重量平均分子量は約35000、数平均分子量は約19200であった。

【0103】合成例17 ポリ(メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/メタクリル酸n-ブチル)の合成
メタクリル酸メチル20.0g(0.2モル)とメタクリル酸グリシジル14.2g(0.1モル)及びメタクリル酸n-ブチル7.1g(0.05モル)を用いて合成例12の(1)と同様にして反応及び後処理を行い、析出物を濾取、減圧乾燥してポリ(メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/メタクリル酸n-ブチル)31.7gを白色粉末晶と

して得た。得られた共重合体のメタクリル酸メチル単位とメタクリル酸グリシジル単位及びメタクリル酸 *n*-ブチル単位の構成比率は¹H NMR測定から約 4 : 2 : 1であった。又、GPC測定（ポリスチレン標準）から重量平均分子量は約 35000、数平均分子量は約 19200であった。

【0104】合成例18 ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸9-アントラセンメチル）の合成

(1)9-アントラセンメタノール 50g (0.24モル) をトリエチルアミン 50.6g (0.5モル) 及びベンゼン 750ml中に懸濁させ、これに10℃以下でメタクリル酸クロライド 52.3g (0.5モル) のベンゼン (50ml) 溶液を滴下し、20℃で1時間攪拌反応させた。室温で一夜放置後、反応液を酢酸エチル 150ml及び水 800ml中に注入し、有機層を1.4%炭酸ナトリウム水溶液 700mlで1回、水 1000mlで4回洗浄した後、減圧濃縮した。残渣油状物をシクロヘキサンから結晶化し、濾取、減圧乾燥してメタクリル酸 9-アントラセンメチル74.0gを黄色結晶として得た。mp. 83~84℃。

¹H NMR δ ppm(CDCl₃) : 1.90(3H, s, CH₃), 5.48(1H, s, C=CH₂), 6.04(1H, s, C=CH₂), 6.19(2H, s, ArCH₂-O-), 7.43~8.39(8H, m, アントラセン環水素), 8.46(1H, s, アントラセン環 10-H)。

IR(KBr錠) ν cm⁻¹ : 1722(COO-)。

【0105】(2)メタクリル酸メチル 20.0g (0.20モル) *

ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸
2,3-ジヒドロキシプロピル）（合成例12の樹脂） 4.0g
2,6,9-トリス（4-ヒドロキシベンゾイルオキシ）アントラセン
（合成例1の化合物） 1.0g
テトラヒドロフルフリルアルコール 45.0g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 50.0g

上記の組成物を基板（石英ウェハー）上に回転塗布し、200℃、90秒間ホットプレートでバークして100nmの膜厚の遠紫外光吸収材料膜を得た。次いでこの材料膜のUV測定を行った。このUVスペクトルを図1に示す。図1の結果から、この材料膜は250nm付近に吸収を有して *

ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸
2,3-ジヒドロキシプロピル）（合成例12の樹脂） 4.0g
1,2,10-トリス（4-ヒドロキシベンゼンスルホニルオキシ）アントラセン
（合成例6の化合物） 1.0g
テトラヒドロフルフリルアルコール 45.0g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 50.0g

上記の組成物を基板（石英ウェハー）上に回転塗布し、180℃、90秒間ホットプレートでバークして100 nmの膜厚の遠紫外光吸収材料膜を得た。次いでこの材料膜のUV測定を行った。このUVスペクトルを図2に示す。図2の結果から、この材料膜は250nm付近に吸収を有して ★

ポリ [p-(1-エトキシエトキシ) スチレン/p-ヒドロキシスチレン] 2.50g
2-シクロヘキシルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル) プロパン 0.13g

*ル) とメタクリル酸グリシジル 14.2g (0.10モル) 及び上記(1)で得たメタクリル酸 9-アントラセンメチル 8.3g (0.03モル) を用いて合成例12の(1)と同様にして反応及び後処理を行い、析出物を濾取、減圧乾燥してポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸 9-アントラセンメチル） 30.8gを微黄色粉末晶として得た。得られた共重合体のメタクリル酸メチル単位とメタクリル酸グリシジル単位及びメタクリル酸 9-アントラセンメチル単位の構成比率は¹H NMR測定から約20 : 10 : 3であった。又、GPC測定（ポリスチレン標準）から重量平均分子量は約 37500、数平均分子量は約 19000であった。

【0106】合成例19 ポリ（アクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル）の合成

アクリル酸メチル 21.5g (0.25モル) とメタクリル酸グリシジル 14.2g (0.10モル) を用いて合成例12の(1)と同様にして反応及び後処理を行い、析出物を濾取、減圧乾燥してポリ（アクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル） 21.0gを無色粘稠油状物として得た。

20 得られた共重合体のアクリル酸メチル単位とメタクリル酸グリシジル単位の構成比率は約 5 : 2であった。又、GPC測定（ポリスチレン標準）から重量平均分子量は約 35000、数平均分子量は約 18000であった。

【0107】実施例1

下記の組成から成る遠紫外光吸収材料を調製した。

*いる事が判る。又、この材料膜はアセトンに全く溶出せず、架橋反応していたことが確認された。

【0108】実施例2

下記の組成から成る遠紫外光吸収材料を調整した。

★いる事が判る。又、この材料膜はアセトンに全く溶出せず、架橋反応していたことが確認された。

【0109】実施例3

下記の組成から成る化学増幅型ポジレジスト材料を調製した。

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

7.37 g

遠紫外光吸収材料として上記実施例 1 に記載の組成物を用い、化学増幅型ポジレジスト材料として上記組成から成るレジスト材料を用いて段差のある高反射基板でのパターン形成を行った。結果を図 3 を用いて説明する。

【0110】シリコン基板にフォトリソグラフィ、エッチング、アルミニウムスパッタリングを行って得た高反射率のアルミニウム段差基板 1 上に実施例 1 に記載された組成から成る遠紫外光吸収材料 2 を回転塗布し、200℃、90秒間ホットプレートでベークして、100 nm の遠紫外光吸収材料膜を得た（図 3 a）。次いでこの吸収材料膜の上に上記組成から成る化学増幅型ポジレジスト材料 3 を回転塗布し、90℃、90秒間ホットプレートでプレベークして 1.0 μm 膜厚のレジスト材料膜を得た（図 3 b）。次に 248.4 nm の KrF のエキシマレーザ光 4 をマスク 5 を介して選択的に露光した（図 3 c）。そして 100℃、90秒間ホットプレートでポストベーク後、アルカ*

表 1

*リ現像液（2.38% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）で 60 秒間現像することにより、レジスト材料 3 の露光部のみを溶解除去し、ポジ型パターン 3 a を得た（図 3 d）。得られたポジ型パターンは 0.25 μm ラインアンド スペースを解像し、パターン形状も良好（矩形）であった。又、この時の露光量は約 30 mJ/cm² であった。この後、パターン 3 a をマスクとして本発明に係る遠紫外光吸収材料膜 2 とアルミニウム基板 1 を酸素ガスと塩素系ガスで順次、エッチングした（図 3 e）。形成したエッチングパターン 1 a は、レジストパターン 3 a との寸法変動が全く生ぜず良好なパターンであった。

【0111】実施例 4～25

下記表 1～7 の各組成から成る遠紫外光吸収材料を調製した。

【0112】

【表 1】

実施例 4	ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／ メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル）	4.0 g
	1,2,10-トリス（4-ヒドロキシベンゼンスルホニルオキシ） アントラセン	1.0 g
	テトラヒドロフルフリルアルコール	45.0 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	50.0 g
実施例 5	ソルビトールポリグリシジルエーテル／エチレンジアミン樹脂 （合成例 13 の樹脂）	3.0 g
	ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／ メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル）	1.0 g
	1,5,9-トリス（4-ヒドロキシベンゼンスルホニルオキシ） アントラセン（合成例 7 の化合物）	1.0 g
	テトラヒドロフルフリルアルコール	45.0 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	50.0 g
実施例 6	ソルビトールポリグリシジルエーテル／エチレンジアミン樹脂	3.0 g
	ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／ メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル）	1.0 g
	1,5,9-トリス（4-ヒドロキシベンゾイルオキシ） アントラセン（合成例 3 の化合物）	1.0 g
	テトラヒドロフルフリルアルコール	45.0 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	50.0 g

【0113】

【表 2】

実施例 7	ソルビトールポリグリシジルエーテル／エチレンジアミン樹脂	3.0 g
	ポリ (メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／ メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル)	1.0 g
	2,6-ビス (4-ヒドロキシベンゾイルオキシ) アントラセン (合成例2の化合物)	2.0 g
	ジエチレングリコールジメチルエーテル	94.0 g
実施例 8	ソルビトールポリグリシジルエーテル／エチレンジアミン樹脂	3.0 g
	ポリ (メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／ メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル)	1.0 g
	2,6,9-トリス (4-ヒドロキシベンゼンスルホニルオキシ) アントラセン (合成例8の化合物)	2.0 g
	ジエチレングリコールジメチルエーテル	94.0 g
実施例 9	ソルビトールポリグリシジルエーテル／グルタル酸樹脂 (合成例14の樹脂)	3.0 g
	ポリ (メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／ メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル)	1.0 g
	1,5,9-トリス (4-ヒドロキシベンゾイルオキシ) アントラセン	1.0 g
	テトラヒドロフルフリルアルコール	45.0 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	50.0 g

【0114】

* * 【表3】

表3

実施例 10	ソルビトールポリグリシジルエーテル／グルタル酸樹脂	3.0 g
	ポリ (メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／ メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル)	1.0 g
	1,2,10-トリス (4-ヒドロキシベンゼンスルホニルオキシ) アントラセン	1.0 g
	テトラヒドロフルフリルアルコール	45.0 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	50.0 g
実施例 11	ソルビトールポリグリシジルエーテル／グルタル酸樹脂	3.0 g
	ポリ (メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／ メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル)	1.0 g
	2,6,9-トリス (4-ヒドロキシ-3-メトキシベンゾイルオキシ) アントラセン (合成例5の化合物)	1.0 g
	テトラヒドロフルフリルアルコール	45.0 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	50.0 g

【0115】

【表4】

実施例 12	ポリ (メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/ メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル) 1,5,9-トリス (4-ヒドロキシベンゼンスルホンオキシ) アントラセン テトラヒドロフルフリルアルコール プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	5.5 g 1.5 g 43.0 g 50.0 g
実施例 13	ポリ (メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/ メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル) 1,2,10-トリス (4-ヒドロキシベンゾイルオキシ) アントラセン (合成例 4 の化合物) プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	5.5 g 1.5 g 93.0 g
実施例 14	ポリ (メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル) (合成例 12 の (1) の樹脂) 1,2,10-トリス (4-ヒドロキシベンゼンスルホンオキシ) アントラセン テトラヒドロフルフリルアルコール プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	4.0 g 1.2 g 44.8 g 50.0 g
実施例 15	ポリ (メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル) 1,2,10-トリス (4-ヒドロキシベンゾイルオキシ) アントラセン プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 乳酸エチル	4.0 g 2.0 g 75.0 g 19.0 g

【0116】

【表 5】

実施例 16	ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／ メタクリル酸 tert-ブチル）（合成例15の樹脂） 4.5 g 1, 2, 10-トリス（4-ヒドロキシベンゼンスルホニルオキシ） アントラセン 1.2 g 9-アントラセンメタノール 0.3 g プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 60.0 g 乳酸エチル 34.0 g
実施例 17	ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／ メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル）（合成例16の樹脂） 4.0 g 1, 5, 9-トリス（4-ヒドロキシベンゼンスルホニルオキシ） アントラセン 1.2 g 9-（2-メトキシエトキシ）メチルアントラセン 0.3 g プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 50.0 g 乳酸エチル 44.5 g
実施例 18	ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／ メタクリル酸 n-ブチル）（合成例17の樹脂） 4.0 g 2, 6, 9-トリス（3, 4-ジヒドロキシベンゾイルオキシ） アントラセン（合成例 9 の化合物） 2.0 g プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 75.0 g 乳酸エチル 19.0 g

【0117】

【表 6】

実施例 19	ポリ (メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/ メタクリル酸 tert-ブチル) 4.0 g 1,2,10-トリス (3-クロル-4-ヒドロキシベンゾイルオキシ) アントラセン (合成例10の化合物) 2.0 g 3-メトキシプロピオン酸メチル 15.0 g プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 79.0 g
実施例 20	ポリ (メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル) 4.0 g 1,2,10-トリス (4-ヒドロキシベンゾイルオキシ)アントラセン 2.0 g 1,2,10-トリアセトキシアントラセン 0.3 g プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 78.7 g 乳酸エチル 15.0 g
実施例 21	ポリ (メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/ メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル) 4.0 g 1,2,10-トリス (3-ヒドロキシ-4-メチルベンゾイルオキシ) アントラセン (合成例11の化合物) 2.0 g 乳酸エチル 94.0 g
実施例 22	ポリ (メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/ メタクリル酸 9-アントラセンメチル) (合成例18の樹脂) 4.5 g 1,2,10-トリス (4-ヒドロキシベンゾイルオキシ) アントラセン 2.0 g プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 79.0 g 乳酸エチル 14.5 g

実施例 23	ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／ メタクリル酸 n-ブチル） 2, 6, 9-トリス（4-ヒドロキシベンゾイルオキシ） アントラセン プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 乳酸エチル	4.0 g 2.0 g 79.0 g 15.0 g
実施例 24	ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／ メタクリル酸 tert-ブチル） 2, 6-ビス（4-ヒドロキシベンゾイルオキシ）-9-メトキシ アントラセン（合成例12の化合物） 1, 5, 9-トリアセトキシアントラセン プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 酢酸ブチル	4.5 g 2.0 g 0.3 g 73.2 g 20.0 g
実施例 25	ポリ（アクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル） （合成例19の樹脂） 1, 5, 9-トリス（4-ヒドロキシベンゾイルオキシ）アントラセン テトラヒドロフルフリルアルコール プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	4.0 g 2.0 g 40.0 g 54.0 g

【0119】上記表1～7に記載の組成から成る各遠紫外光吸収材料を用いて、夫々実施例3と同様にして吸収材料膜を形成し、この膜上に実施例3に記載の化学増幅型ポジレジスト材料を用いて実施例3と同様に夫々パタ

ーン形成を行った。その結果を下記表8及び表9に示す。

【0 1 2 0】

【表 8】

47
表 8

実施例	架橋条件	露光量	0.25 μm パターン	ハレーション
4	180℃/90秒	30mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
5	220℃/90秒	28mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
6	220℃/90秒	30mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
7	220℃/90秒	28mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
8	220℃/90秒	28mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
9	220℃/90秒	28mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
10	220℃/90秒	28mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
11	220℃/90秒	28mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
12	180℃/90秒	28mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
13	200℃/90秒	30mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
14	180℃/90秒	28mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
15	200℃/90秒	30mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり

【0121】

【表 9】

49
表 9

実施例	架橋条件	露光量	0.25 μ mパターン	ハレーション
16	180℃/90秒	28mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
17	180℃/90秒	30mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
18	200℃/90秒	28mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
19	200℃/90秒	28mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
20	200℃/90秒	28mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
21	200℃/90秒	30mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
22	200℃/90秒	28mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
23	200℃/90秒	30mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
24	200℃/90秒	28mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり
25	200℃/90秒	30mJ/cm ²	形状良好	抑止効果あり

【0122】尚、実施例4～25の材料膜は何れもアセトンに全く溶出せず、架橋反応が進行したことが認められた。

【0123】比較例1

本発明に係る遠紫外光吸収材料を使用せずに実施例3に記載の組成から成る化学増幅型ポジレジスト材料を用いて、段差のあるアルミニウム基板上に実施例3と同様にしてパターン形成を行った。その結果、図4aに示される様にパターン3bは反射に影響された不良パターンで

あった。この後、下地基板エッチングを試みたがレジストパターンの不良によりエッチングパターン1bは当初のレジストパターン幅に比べて大きな寸法変動の生じた不良パターンであった(図4b)。

【0124】比較例2～5

下記表10の各組成から成る、遠紫外光吸収剤を含む材料を調製した。

【0125】

【表10】

51
表 10

52

比較例 2	ポリ (メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/ メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル) テトラヒドロフルフリルアルコール プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	4.0 g 45.0 g 50.0 g
比較例 3	ソルビトールポリグリシジルエーテル/エチレンジアミン樹脂 ポリ (メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/ メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル) ジエチレングリコールジメチルエーテル	3.0 g 1.0 g 94.0 g
比較例 4	ポリ (メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル) 1,2,10-トリアセトキシアントラセン プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 乳酸エチル	4.0 g 0.3 g 78.7 g 15.0 g
比較例 5	ポリ (メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/ メタクリル酸 tert-ブチル) 9-アントラセンメタノール プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 乳酸エチル	4.5 g 0.3 g 60.0 g 34.0 g

【0126】本発明に係る遠紫外光吸収材料の代わりに上記表10に記載の組成から成る材料を用いて、夫々実施例3と同様にして材料膜を形成し、この膜上に実施例3に記載の組成から成る化学増幅型ポジレジスト材料を用いて実施例3と同様に夫々パターン形成を行った。その結果、何れもレジスト材料と界面部で混ざり合う為、図5で示される様にパターン形状が極めて不良であつた。

* た。

【0127】樹脂成分やこれに遠紫外光吸収剤を添加しただけでは効果がなく、本発明に係る架橋反応可能な遠紫外光吸収剤が不可欠の成分である事が確認された。

【0128】比較例6

下記組成から成る膜材料を調製した。

ポリ (メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル)	【合成例12の樹脂】	4.0 g
1,8,9-トリス (4-ヒドロキシベンゾイルオキシ) アントラセン		1.0 g
テトラヒドロフルフリルアルコール		45.0 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート		50.0 g

上記の組成物を基板 (石英ウェハー) 上に回転塗布し、200℃、90秒間ホットプレートでベークして 100 nm の膜厚の材料膜を得た。次いで、この材料膜をアセトンに浸漬させたところ、容易に溶出した。このように1,8,9-トリス (4-ヒドロキシベンゾイルオキシ) アントラセンを用いた場合、架橋反応が進まず、架橋反応を利用した遠紫外線吸収材料膜 (反射防止膜) には使用不可であることが判った。

【0129】

【発明の効果】以上述べた事から明らかな如く、本発明に係る遠紫外光吸収材料を遠紫外光 (300 nm以下) や KrF エキシマレーザ光 (248.4 nm)、ArF エキシマレーザ光 (193 nm) 等の露光用レジスト材料の下塗り材料として、アルミニウム、アルミニウム-シリコン、アル

ミニウム-シリコン-銅、ポリシリコン、銅又は銀等の高反射基板や段差基板に用いた場合、高解像性能、高感度を維持しながらこれ等基板で断線等の問題となるノッチングやハレーションを発生させずにクォーターミクロンの良好なパターン形状が得られる。したがって本発明は、半導体産業等に於ける超微細パターンの形成にとって大きな価値を有するものである。

【0130】

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例1で得られた遠紫外光吸収材料膜の紫外線分光曲線図を示す。

【図2】図2は、実施例2で得られた遠紫外光吸収材料膜の紫外線分光曲線図を示す。

【図3】図3は、実施例3に於ける本発明の遠紫外光吸

収材料を下塗り剤に使用した場合のパターン形成方法の工程断面図である。

【図 4】図 4 は、比較例 1 に於ける本発明の遠紫外光吸収材料を使用せずにパターン形成を試みた場合に観察されたパターン形成不可の断面図である。

【図 5】図 5 は、比較例 2～5 で示された各材料を下塗り剤に使用してパターン形成を試みた場合に観察されたパターン形成不可の断面図である。

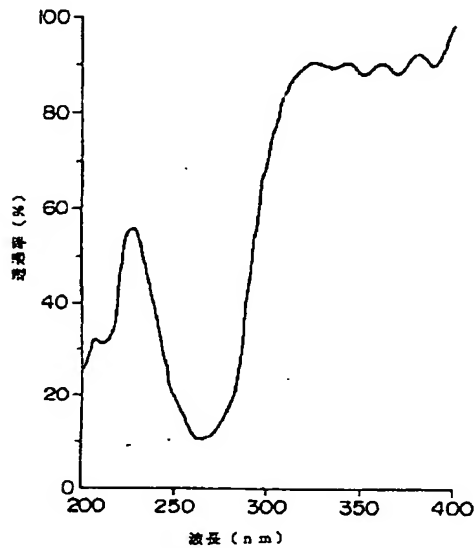
【0131】

*

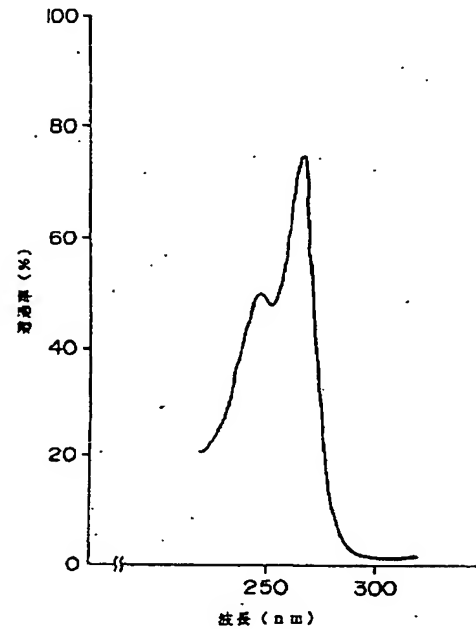
*【符号の説明】

1・・・高反射基板、2・・・遠紫外光吸収材料、3・・・化学増幅型ポジレジスト材料、4・・・KrFエキシマレーザ光、5・・・マスク、3a・・・レジストパターン、1a・・・エッチングパターン、3b・・・レジストパターン、1b・・・エッチングパターン、3'・・・レジスト材料と比較例の下塗り剤の混ざり、3c・・・レジストパターン、6・・・比較例の下塗り剤。

【図 1】



【図 2】



【図 4】

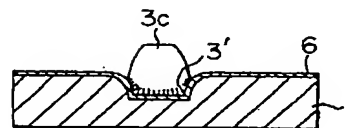
(a)



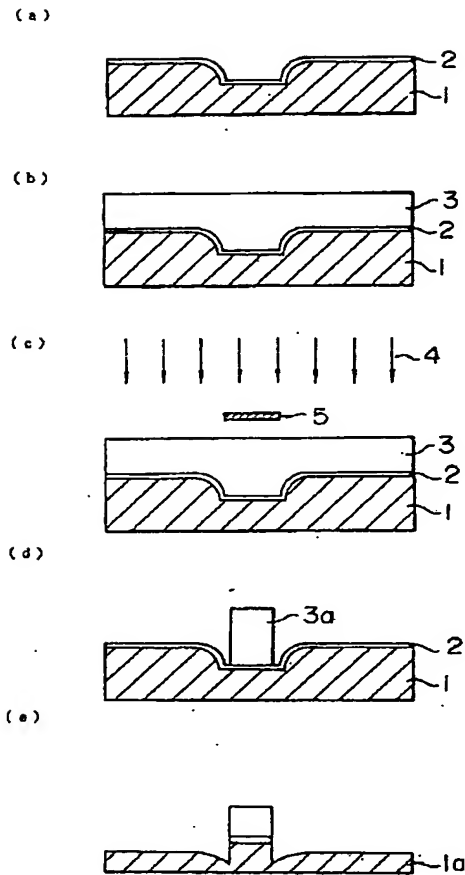
(b)



【図 5】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
H 0 1 L 21/027

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72)発明者 松田 裕史
埼玉県川越市大字的場1633 和光純薬工業
株式会社東京研究所内

(72)発明者 遠藤 政孝
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社

(72)発明者 小林 智
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社